

5V級スピネル型正極材料の構造・電子状態と電池特性の関連の研究

著者	岡本 遼介
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19416号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00132964

内容

1. 序論	2
1.1. Li イオン電池の需要の変遷と求められる機能.....	2
1.2. Li イオン電池の化学.....	5
1.3. 5V 級スピネル型正極活物質	12
1.4. 本研究の目的と概要.....	14
2. 実験	16
2.1. 正極活物質の合成	16
2.2. キャラクタリゼーション	16
2.3. 電気化学的測定	18
2.4. 充電中の活物質の分析	23
2.5. シミュレーション	26
3. 抵抗低減効果の解明	30
3.1. 中性子回折、電子回折による正極活物質の結晶構造の解析.....	30
3.2. 交流インピーダンス法による抵抗成分の解析.....	44
3.3. <i>in-situ</i> X 線回折および <i>ex-situ</i> 中性子回折による充電中の結晶構造変化の解析.....	51
3.4. 抵抗と結晶構造の関係の考察	57
4. サイクル特性向上効果の解明	61
4.1. 電気化学的手法を用いたサイクル劣化メカニズムの解明	61
4.2. X 線吸収および軟 X 線発光による充電中の電子状態の解析	70
4.3. Mn 溶出反応および Fe 添加による Mn 溶出の抑制効果の考察	84
5. 本研究のまとめ	92
6. 参考文献	93
7. 謝辞	99

1. 序論

1.1.Li イオン電池の需要の変遷と求められる機能

リチウムイオン電池はソニーが 1991 年に初めて市場に出して以来、携帯電話等モバイル機器での利用などで、現代社会において欠かせない存在である。また 2019 年には初期の開発者がノーベル賞を受賞するなど世間的な注目度の高い研究分野である。

Li イオン電池が他の電池に比べて優れているところは、エネルギー密度が高い点である。その理由の一つは高い電圧にある。同じ二次電池であるニッケル水素電池が約 1.2 V であるのに対し、リチウムイオン電池は 3.6 V で動作する。電池のエネルギーは電圧×電気容量なので、単純に同体積に同容量のニッケル水素電池とリチウムイオン電池があれば、体積当たりのエネルギーは 3 倍になる。

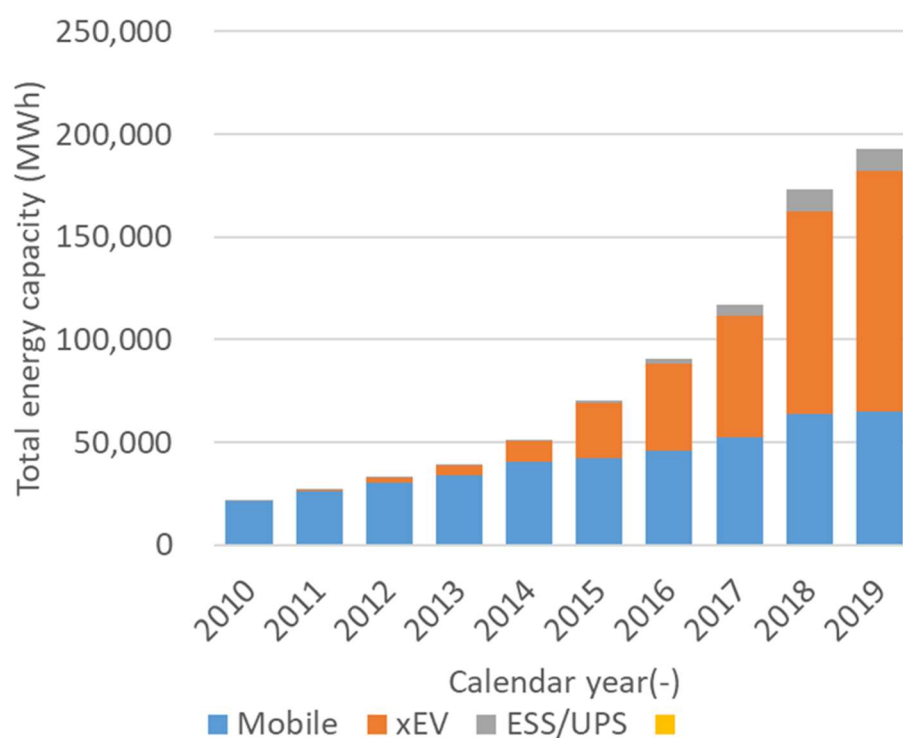


図 1 用途別の電池の年間総生産エネルギー容量。Mobile は携帯電話やノート PC 用の電池、xEV はハイブリッド電気自動車やバッテリー電気自動車向けの車載用電池、ESS/UPS は定置蓄電システムや非常用電源用電池を意味する。近年、xEV 用途が急増している。データは参考文献 [1]に基づく。

リチウムイオン電池は近年、そのエネルギー密度の高さを生かして、自動車用の動力としても用いられつつある[1]。図 1 にリチウムイオン電池の用途別年間生産量を示す。用途により電池は個体毎に容量が異なるので、その生産量を個数ではなくエネルギー容量の総和で表示する。リチウムイオン電池の用途は大別して 3 つある。すなわち携帯電話やノート PC といった可搬デバイス用 (Mobile) と、ハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle; HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicle; PHEV)、バッテリー電気自動車 (Battery Electric Vehicle; BEV) 向けの車載用 (xEV) と、そして定置蓄電システムや非常用電源用 (ESS/UPS) である。2010 年にはほぼ全てのリチウムイオン電池が Mobile 用に使用されていたが、2012 年頃から xEV 用の生産量が増加し、現在では完全に Mobile 用途を超える市場を形成している。ESS/UPS も徐々に生産量を伸ばしつつあるが、いまだその規模は小さい。xEV 用電池市場の急速な成長の背景には各国の掲げる環境規制がある。たとえばアメリカ・カリフォルニア州の ZEV (Zero Emission Vehicle) 規制では主要自動車メーカーが一定数以上の無排気車両の販売が義務付けられており、中国の NEV (New Energy Vehicle) 規制でもやはり主要自動車メーカーには xEV や燃料電池自動車の一定数以上の販売台数が課されている。いずれも各国の脱炭素化社会を目指す働きの一環であり、大気汚染や地球温暖化への危機感や、それに乘じた政治的な思惑が伺える。

さて自動車の動力を電池が担うとして、その競合となるのは従来から使用されているガソリン燃料である。表 1 にまとめたガソリンとリチウムイオン電池の自動車動力源としての違いを通して、車載用電池に求められる電池特性について述べる。

自動車の航続距離は動力源のエネルギー密度によって決まる。エネルギー密度が低い動力源で、航続距離を伸ばそうとすると、自動車の居住性が犠牲になり、さらには動力源自体の重量増のために、エネルギーが有効利用できなくなる。燃焼効率にもよるが、ガソリンのエネルギー密度はおよそ 4,000 Wh/kg または 3100 Wh/L である。たいしてリチウムイオン電池は、電池の中ではエネルギー密度が高いとはいえ、ガソリンよりも一桁低い程度のエネルギー密度しかない。

このためにガソリン自動車の航続距離は 500~1000 km であるのに対し、BEV では 300~610km と短距離である。この問題を克服するために短距離運転では電池のみで動き、長距離になるとガソリンエンジン駆動に切り替わるのが PHEV である。しかし真の意味での Zero emission を達成するためには、よりエネルギー密度が高い電池を搭載した BEV の登場が期待される。

航続距離が短くても、燃料の補給が早ければ問題はない。しかし燃料の補給時間でも電池はガソリンに劣る。ガソリン自動車はスタンドに行けば 5~10 分間でタンクを満杯にできるが、BEV は急速充電器を用いても 30~60 分と長時間の充電が必要である。電池がガソリン並みに急速充電できない大きな理由は電池の内部抵抗による電圧低下および発熱にある。電池の内部抵抗は電池内部での化学反応の素過程により引き起こされ、電池を構成する部材によってその大小が左右される。リチウムイオン電池の充電時間を短縮するためには、抵抗が低い電池材料が求められる。

さらに耐久性においてもガソリンはリチウムイオン電池よりも優れる。リチウムイオン電池は繰り返し充放電によって、徐々にその容量が減少する。具体的な車載用電池の寿命は不明であるが、日産自動車のリーフでは 30kWh の駆動用バッテリーの容量保証は 8 年もしくは 16 万 km 走行とされている。ガソリン自動車にとって、電気自動車の電池容量に対応する概念はガソリンタンクの容量と考えられる。自動車のガソリンタンクの容量は物理的な損傷でもない限り経時的変化しない。このことは自動車のリセールバリューに直結し、消費者の購買意欲に大いに影響する。すなわちガソリン自動車は 10 年後もある程度の価格で売れそうであるが、電気自動車は 10 年後に電池交換なしに売却できる見込みが少ない。このような状況を打破するためにはリチウムイオン電池の繰り返し充放電による容量減少を抑制する必要がある。

総括すると車載用電池に求められる特性は、高エネルギー密度、低内部抵抗、繰り返し充放電による容量低下が小さいこと＝高サイクル特性である。これらの特性は Mobile 用途でも無視されてはいなかったが、エネルギー密度の低い他種電池しか競合がおらず、充電しながら使用でき、製品寿命がたかだか 2~5 年の Mobile 製品群では車載用途ほど厳しい要求に晒されることはなかった。現状はこの Mobile 用途のリチウムイオン電池と全く同じ化学反応系で、電池設計

を工夫することによってエネルギー密度を高めた電池が xEV 用電池として使用されているが、xEV のさらなる普及のためには電池材料レベルでのブレイクスルーによって達成される次世代リチウムイオン電池が必要と考えられる。

表 1 自動車動力源としてのガソリン燃料とリチウムイオン電池の比較

	ガソリン	Liイオン電池	要求特性
重量エネルギー密度	4,000 Wh/kg	200~300 Wh/kg	高エネルギー密度
体積エネルギー密度	3,100 Wh/L	520~790 Wh/kg	
補給時間	5~10分 (給油時間)	30~60分 (充電時間)	急速充電 = 低内部抵抗
耐久性	タンク容量は 経時変化しない	繰り返し充放電で 徐々に性能低下	繰り返し充放電で 性能低下しない = 高サイクル特性

1.2.Li イオン電池の化学

リチウムイオン電池の模式図を図 2 に示す。リチウムイオン電池は他の電池と同様に大きく分けて、正極、負極、電解液の 3 つの主要部材から構成される。正極と負極には Li を可逆的に吸蔵/放出することが可能な一組の材料が用いられ、電解液を媒介し正極と負極の間を Li^+ イオンが往復することで、エネルギーを貯蔵したり、放出したりする仕組みである。これらの 3 部材のほかに電池の外装である缶体や正極と負極の電氣的な短絡を防ぐセパレーターなどが存在

するが、電気化学反応に直接関与しないので、ここでは割愛する。

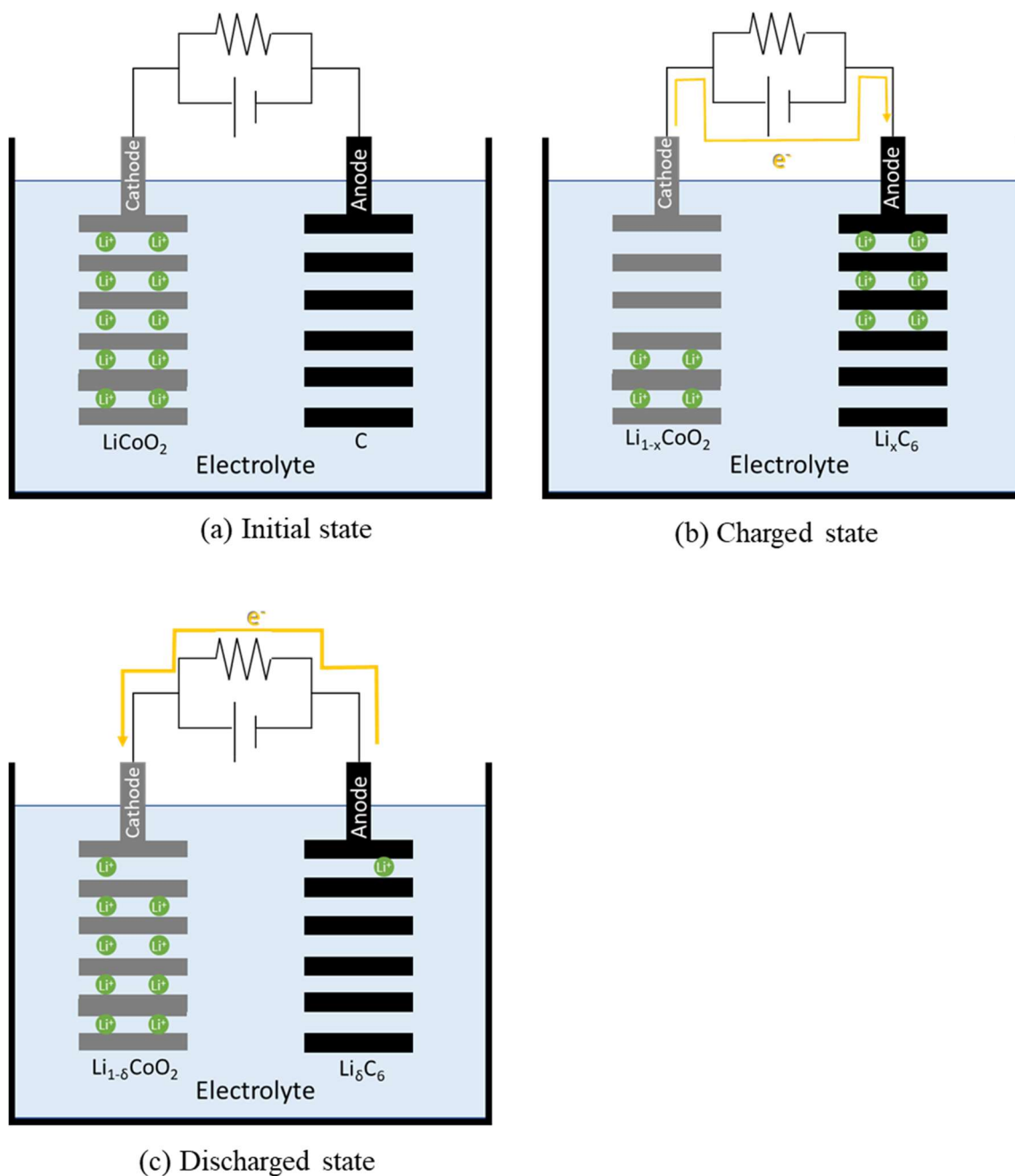


図 2 Li イオン電池の模式図。始状態(a)、充電状態(b)、放電状態(c)。

以下に代表的な正極材料である LiCoO_2 と負極材料の黒鉛を用いてその動作原理を解説する。
 LiCoO_2 は層状岩塩型と呼ばれる結晶構造を持ち、岩塩構造の(111)に Li 層と Co 層が交互に積層した構造をしている。この材料からは式 1 のような半反応式で電気化学的に Li^+ イオンを結晶内に可逆的に挿入/脱離することができる[2]。



一方で負極材料の黒鉛も層状化合物であり、 LiCoO_2 と同様に式 2 の半反応式で Li^+ イオンを層間に可逆的に挿入/脱離することができる[3]。



LiCoO_2 や黒鉛のように電池反応において各電極で中心的な役割を果たす材料は、それぞれ正極活物質、負極活物質と呼ばれる。

図 2 の模式図との対応を見ながら、図 3 に示す LiCoO_2 の充放電曲線について説明する。充放電曲線とは電池から引き出した電気容量（以下本論文では単に容量と記す。）に対する電圧の変化を示した図である。容量は式 1、式 2 等の半反応式から Faraday 定数を通して、Li の移動量に関連付けられる。また容量は正極活物質の単位重量あたりの比容量に換算されている。図 2(a)に示すように、作製直後の電池には LiCoO_2 のみに Li^+ イオンがあり黒鉛には存在しない。電解液には Li^+ イオンは存在するが図中では省略されている。充放電曲線では充電曲線の 0 mAh/g の位置に対応する(図 3 ①)。またこの時のように回路に電流が流れていない状態の電池の電圧のことを開回路電圧（Open Circuit Voltage; OCV）と呼ぶ。充電の時には式 1 と式 2 が右方向へ進行する。充電曲線に見られるように充電の進行に伴い電圧が増加し、上限電圧に達したところ(図 3 ②)で充電が停止する。この時の容量が満充電容量である。上限電圧は測定者が、後述する電解液の耐電圧性や脱 Li した活物質の構造安定性を勘案して任意に設定する値であり、図 3 の充放電試験では 4.3V に設定されている。満充電状態は模式図では図 2(b)に対応しており、正極から Li^+ イオンが脱離し負極に Li^+ イオンが挿入される。電子も Li^+ イオンと同様に外部電源を経由して正極から負極へ移動する。図 2(b)において Li が正極に Li が残存しているのは満充電状態で引き抜ける正極の Li 量は必ずしも全量ではないからである。 LiCoO_2 から Li を全量引き出した時の理論容量は式 1 に従えば LiCoO_2 1 mol あたり $1 \text{ Fd} = 96,485 \text{ C}$ なので、274 mAh/g である。図 3 の満充電容量は 162 mAh/g なので、 LiCoO_2 から引き出された Li^+ イオンは $162/274 = 59\%$ である。放電の際には式 1 と式 2 が左方向へ反応が進む。充放電曲線の放電曲線が示すように放電では電圧が低下し、下限電圧に達したところで放電を停止する(図 3 ③)。この時の容量が満放電容量である。下限電圧も上限電圧同様に測定者が任意に設

定する値であり、図 3 では 3.0 V に設定されている。満放電状態では図 2(c)に示されるとおり、今度は負極から Li^+ イオンが脱離し、正極に再び Li^+ イオンが挿入される。電子も外部回路を通して黒鉛から LiCoO_2 へ移動し、この時、仕事が行われる。満放電時でも負極から正極に完全に Li^+ イオンが戻りきらず、負極に残存することがある。これは不可逆容量と呼ばれ充電容量と放電容量の差に対応する。

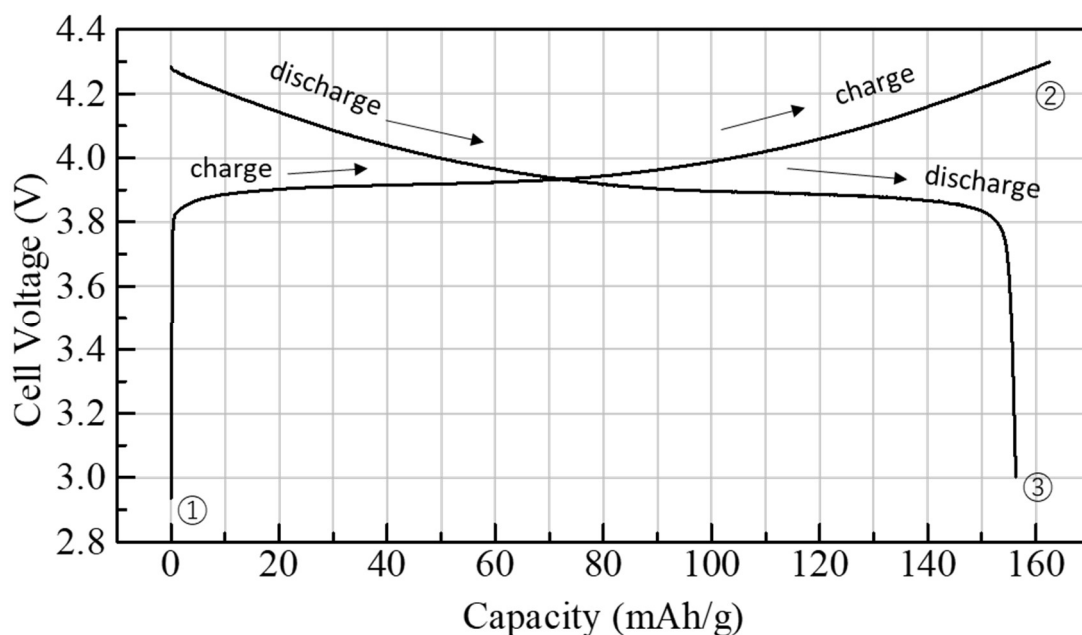


図 3 LiCoO_2 の充放電曲線。図中①は図 2(a)、②は図 2(b)、③は図 2(c)の状態にそれぞれ対応する。

上記の充放電反応における電子の移動を材料の電子構造も反映して示したのが図 4 の模式図である。充電反応では LiCoO_2 の価電子帯にある電子が、外部電源からのエネルギー供給を受けて外部回路を通して黒鉛の導電帯に移動する。放電の時は逆に黒鉛 (Li_xC_6) の価電子帯から $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の導電帯に電子が移動する。よって電池の電圧は正極と負極の間のフェルミエネルギーの差で決定される。

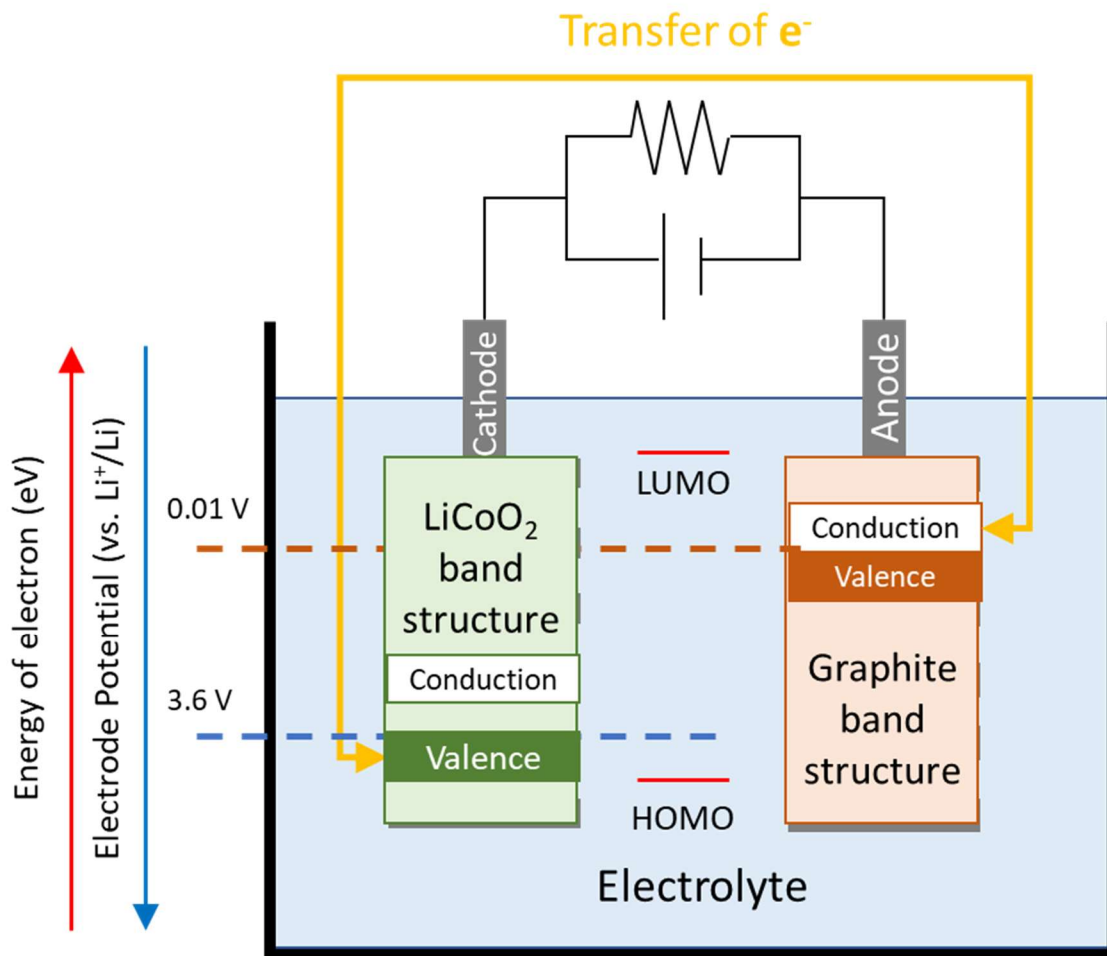


図 4 正極活物質、負極活物質の電子構造に基づく電子の移動の模式図

正極活物質、負極活物質には幾つかの種類があり、代表的なものを表 2 代表的な正極活物質、負極活物質にまとめた。それぞれに電極反応の半反応式が決まっている。電池の電圧が負極と正極の組み合わせで決まるのであれば、それぞれにある一定の基準から電圧を測定しておけば足し引きでおよその電圧を知ることができるので便利である。電気化学の分野では一般的に基準電極は水素電極が選択されるが、Li イオン電池は非水溶液系なので、次の Li 金属電極が選択される。Li 金属電極の酸化還元反応式は式 3 の通りである。



表中の電極電位の単位が V vs. Li⁺/Li になっているのは Li 金属電極が基準であることを明示するためである。正極活物質は結晶構造の種類によって三種類に大別することができる。すなわち、岩塩層状構造型、スピネル型、オリビン型の 3 種である。層状岩塩型材料の理論容量は高

いが実用容量は低い。この理由は2つある。一つは完全にLiを引き出そうとすると、正極電位が後に説明する電解液の分解電位を超えてしまうためである。もう一つは結晶構造が層状構造であるがゆえに完全にLiを完全に脱離させるとLi層間を支持するものが酸素-酸素の反発のみになってしまい、結晶構造が容易に壊れ可逆容量が減少するためである。一方でスピネル型材料は充電の進行度に依らず電圧がほぼ一定であり、さらに層状化合物ではないのでLiを完全に脱離させても構造が安定なので、理論容量に近い実用量が得られるという特徴がある。しかしスピネル型材料は層状岩塩型材料よりもLiの含有量は少ないので、その理論容量が低いという欠点がある。オリビン型材料は理論容量も高く、スピネル型材料同様にほぼ完全にLiを脱離できるが、平均電圧がその他の材料よりも低いという欠点がある。

表 2 代表的な正極活物質、負極活物質

	Material	Crystal Type	Half Reaction	Average Voltage	Theoretical Capacity	Practical Capacity
				V(Li ⁺ /Li)	mAh/g	mAh/g
Cathode Active Materials	LiCoO ₂	Layered rock-solt	LiCoO ₂ → CoO ₂ + Li ⁺ + e ⁻	3.8	274	160
	LiNiO ₂	Layered rock-solt	LiNiO ₂ → NiO ₂ + Li ⁺ + e ⁻	3.7	275	220
	LiMn ₂ O ₄	Spinel	LiMn ₂ O ₄ → 2MnO ₂ + Li ⁺ + e ⁻	4.1	148	130
	LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	Spinel	LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ → Mn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ + Li ⁺ + e ⁻	4.7	147	145
	LiFePO ₄	Olivine	LiFePO ₄ → FePO ₄ + Li ⁺ + e ⁻	3.4	170	160
Anode Active Materials	C	Graphite	6C + Li ⁺ + e ⁻ → LiC ₆	0.01	372	372
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Spinel	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ + 3Li ⁺ + 3e ⁻ → Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	1.5	175	175

正極、負極間の電子のやり取りに伴う電極の電荷補償のために、Li⁺イオンも電解液を通して正極、負極間で往復する。この役割のために電解液には3つの役割が求められる。① Li イオン伝導性、② 電気化学的安定性、③ Solid Electrolyte Interface(SEI)生成である。Li⁺イオン伝導性に関しては電解液内をLi⁺が移動して電極と反応をすることを考えると、その必要性は自明である。電気化学的安定性というのは先述の電解液の分解電位以下での使用を意味する。電解液の分解電位について再び図 4 に記載された電解液の最高占有エネルギー準位 (Highest

Occupied Molecule Orbital, HOMO) と最低非占有エネルギー準位 (Lowest Unoccupied Molecule Orbital, LUMO) を用いて説明する。図 4 中の正極活物質の導電帯のエネルギーが電解液の HOMO 以下になった場合、電解液から LiCoO_2 へと電子が移動し電解液が分解する。この反応のことを電解液の酸化分解という。逆に充電で負極側の価電子帯が LUMO を超えると、負極の電子が電解液に移動し、やはり電解液が分解される。この反応を電解液の還元分解と呼ぶ。酸化分解、還元分解を防ぐためには電解液の HOMO と LUMO のギャップが広い材料を用い、正極と負極の電極電位がギャップの範囲内になるように活物質を選定する必要がある。使用できる電極が電解液の HOMO と LUMO に制限されることから、これらのギャップのことは電位窓と呼ばれる。例えば水であれば、およそ酸化分解電位が約 4 V で還元分解電位が約 2 V である (いずれも vs. Li^+/Li)。そのため負極電位が約 0.01 V (vs. Li^+/Li) の黒鉛負極を用いると水が還元分解される。このような理由のため、水は Li イオン電池の電解液の溶媒には使用できない。このような観点から Li イオン電池用の電解液にはエチルカーボネイト (EC) やプロピレンカーボネイト (PC) などの環状カーボネイトとジメチルカーボネイト (DMC)、エチルメチルカーボネイト (EMC) などの鎖状カーボネイトの混合有機溶媒に支持塩として LiPF_6 が溶解したものが一般的に用いられる。これらの電解液の酸化分解電位は Pt 電極のような不活性電極であれば 6 V (vs. Li^+/Li) 以上と言われているが、実際には正極活物質の触媒活性のせいで、4.3V 以上から分解反応が始まる。また還元分解電位については 0.2 V (vs. Li^+/Li) とやはり黒鉛電位よりも高いが、分解生成物である LiF や Li_2CO_3 の無機化合物やエステルやエーテルなどの有機化合物が負極表面で保護層になって反応速度論的に安定化すると考えられている。

負極における電解液の還元分解によって生成される保護層のことを Solid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ぶ[4]。SEI はおよそ数 nm~数十 nm の厚みを持つと考えられている。SEI は負極の保護層として働く一方で、電池中で移動可能な Li^+ イオンをその中で補足してしまい不可逆容量の原因となる。負極上でどのような SEI が生成するかは負極活物質と電解液の組み合わせに依存し、電池性能を決める重要な要素である。例えば黒鉛電極と PC と組合せは、黒鉛上に安定した SEI が生成されないばかりか、黒鉛の層状構造を剥離破壊し、電極として機能しな

いが、PC に 50% の EC を混合すると黒鉛電極の可逆的な充放電が可能になるといった例が存在する[5,6]。

以上のように Li イオン電池は正極、負極、電解液の組み合わせによって多様な特性を発現する複雑な化学反応系である。

1.3.5V 級スピネル型正極活物質

最初に述べた通り、Li イオン電池の高電圧、高エネルギー密度という長所をさらに伸ばすために、現在、4 V 級の電圧をさらに向上し電池電圧の高電圧化することが重要な課題となっている。高電圧動作のために、スピネル型結晶構造を持つ $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr, Fe, Co, Ni, Cu}$) を用いた様々な正極材料が開発されてきた[7-11]。中でも $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は、4.7 V 付近の高電位領域 (vs. Li^+/Li) で大きな充放電プラトー (130 mAh/g 以上) を示すため、有望な正極材料である[4]。しかしながら $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた電池は内部抵抗が高く、またサイクル特性が低い、実用化には至っていない。この対策として、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ における Ni の部分的な Fe 置換 (以下、Fe 置換) が複数の研究者によって提案されている。Alcántara らは Fe 置換が高容量と優れたサイクル耐久性をもたらすことを報告している[12]。また Liu らは Fe 置換によって電池の内部抵抗が低くなり、高レート性能が得られることを報告している[13]。

Fe 置換による低抵抗化の原因についてはいくつかの仮説が提案されている。主な仮説は以下の通りである。1)スピネル構造中の八面体サイトにおけるカチオンの無秩序な配置、2) Mn^{3+} イオンの生成とそれに伴う電子伝導度の向上である。これらの仮説を以下にまとめる。

1) スピネル構造中の八面体サイトにおけるカチオンの無秩序な配置： $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の結晶構造は 2 種類報告されており、空間群 $Fd\bar{3}m$ と $P4_332$ に属する[14]。空間群 $Fd\bar{3}m$ に属する $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ は図 5(a)に示す通り一般的なスピネル構造と同じであり、Mn と Ni は、16d サイトと呼ばれる酸素イオンの八面体中心をランダムに占有している。一方、空間群 $P4_332$ の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ では図 5(b)に示すようにスピネルと類似した骨格を持つ構造ではあるが、Mn と Ni が規則的に配列していることが知られている。 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を合成するときの焼成条件

によって、この二種の構造を作り分けることが可能である。本論文では前者の構造を持つ結晶相をスピネル相、後者を規則配列相と呼称する。Kim らは、充電による規則配列相 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ からの Li^+ イオン脱離によって、Mn と Ni イオンの配置が無秩序化し、規則配列相からスピネル相へ相転移すると報告している[15, 16]。この相転移に伴う Mn, Ni の移動は Li^+ イオンの脱離を阻害し、抵抗が増加すると考えられる。Liu 等は、Fe 置換により同じ焼成条件でもスピネル相が生成し、規則配列相の形成が抑制されることを見出した。[13]

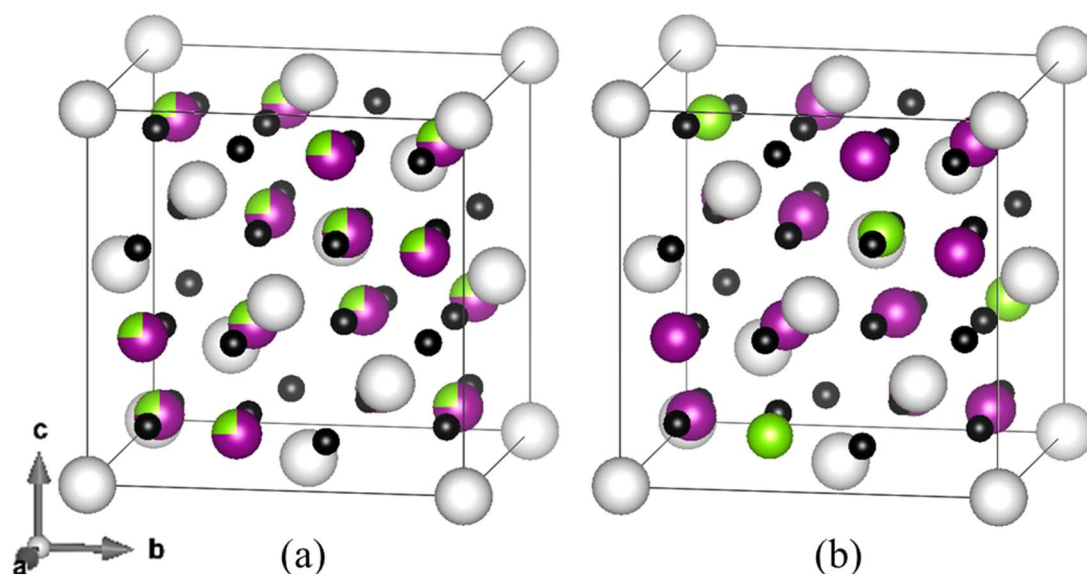


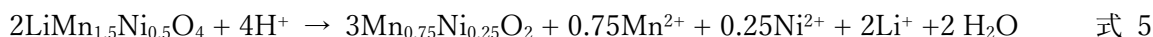
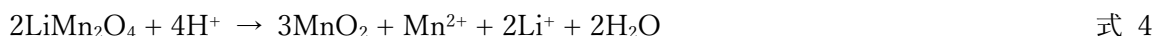
図 5 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の二種類の構造。(a) スピネル構造 ($Fd\bar{3}m$)、(b) 規則配列構造 ($P4_332$)。白、紫、緑色、黒の球は、それぞれ Li、Mn、Ni、O 原子を意味する。

2) Mn^{3+} イオンの生成とそれに伴う電子伝導度の向上: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ では、 Ni^{2+} イオンから Fe^{3+} イオンへの置換により、電子的中立性を維持するために置換した Fe と同数の 4 価の Mn イオンが 3 価に還元される。 Mn^{3+} と Mn^{4+} の共存は、 Mn^{3+} サイトと Mn^{4+} サイト間の電子ホッピングによる電子伝導性の向上をもたらし、 Li^+ イオンの移動速度を向上させると考えられる。[17]。

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のもう一つの課題である低サイクル耐久性については、2 つの代表的な原因が提案されている。一つ目は、電解質の酸化分解である。1.2 項で述べた通り、5V 級電極の高い電位は電解液の酸化分解電位を超過する。電解液の分解により発生するガスは、容量低下だけでなく、電池の膨張を引き起こし、火災の危険性をもたらす[18]。酸化分解電位の高い電解質の

開発には多くの努力が払われているが、本稿の主題は正極活物質なのでその詳細には触れない。

第二に、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ とプロトンとの反応である。 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の溶解は、同じスピネル型の結晶構造を持つ 4V 級正極である LiMn_2O_4 の研究で知られた式 4 の溶解反応からの類推により導かれた式 5 に従って、電解液中に溶解するといわれている[19, 20]。



式 5 中のプロトンは、電解液中の支持塩の加水分解によって生成される。リチウムイオン電池の電解液の代表的な支持塩（電解液の溶質となる Li 塩）である LiPF_6 が、電解液中に含まれる不純物水と反応して、式 6～式 9 式[9]に従って HF を生成すると考えられている。



式 5 に基づき溶出した Mn^{2+} イオンは負極に析出し、負極の可逆容量が減少することでサイクル特性を劣化するといわれている。

1.4.本研究の目的と概要

本研究の目的は、Fe 置換による低抵抗化およびサイクル耐久性の向上のメカニズムを明らかにすることである。そのためにモデル物質である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ を合成した。合成したサンプルから電極を作製し、電池評価を行い既報の通りの低抵抗化、サイクル特性の向上効果を確認したのち、1.3 項で紹介したこれまでに提案されたメカニズムを検証しつつ、低抵抗化、サイクル特性の向上効果の発現の本質的な要因を明らかにする。

低抵抗化のメカニズム解明の概要：低抵抗化のメカニズムについては 3 章で議論する。まずは最初に合成した $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ が狙い通りにそれぞれ規則配列相、スピネル相を持つ化合物が合成できているか確認するために結晶構造の解析を行った。結晶構造解析

には Mn、Ni を区別することができる中性子回折と電子回折を用いた。また規則配列相が図 5 に示す結晶モデルと同一であるか確認するために原子分解能を持つ電子顕微鏡による観察も行った。次にサンプルの低抵抗化を確認するために電池評価を行った。充電反応には大きく分けて 2 つの過程が存在する。1 つは電解液/電極界面で起こる電荷移動反応であり、もう一つは活物質固体内での Li^+ イオンの拡散である。抵抗低減にはどちらの過程の影響が大きいか確認するため、交流インピーダンス法を用いて各過程の抵抗の大きさを評価した。その結果、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ の間に拡散抵抗に差があることがわかったため、充電中の電極内の活物質の結晶構造の分析を行った。これには作動中の電池から直接活物質の結晶構造の情報が得られる *in-situ* X 線回折を用い、さらに Mn, Ni の配置情報を得るために *ex-situ* 中性子回折を用いた。最後に充電中の結晶構造と抵抗を関連付けて、抵抗の原因が規則配列相にあることを特定した。さらに、Fe 添加が規則配列相の量を低減させるメカニズムを第一原理計算により明らかにした。

耐久性向上メカニズムの解明の概要：サイクル特性の向上効果については 4 章にて議論をした。まずは 1.3 項に記載した Mn 溶出に基づくサイクル特性劣化が Fe 置換に対してどのような効果があるか検証を行った。この検証のためにはフルセルによるサイクル試験とサイクル試験後の電池を分解し回収した電極の分析を行った。この結果、Fe 置換においても Mn 溶出に基づく負極の劣化が効果をサイクル特性の優劣に効果を及ぼしていることがわかったので、Mn 溶出メカニズムの検証を行った。Mn 溶出が結晶中の Mn^{3+} イオンに起因するという既報のメカニズムに基づき、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 中の Mn, Ni の化学状態を X 線吸収試験と当研究室で開発した電子顕微鏡に装備された軟 X 線発光分光装置により評価した。さらに、式 5 の Mn 溶出反応が実際に起こりえるか、充電中の結晶構造の評価と関連付けて検証することで、充電に伴い生成する Li 保持相と Li 脱離相の間で Mn 溶出反応が起こる新たなメカニズムを見出し、それに基づき、Fe 置換による Mn 溶出量の低減を説明できることを示した。

2. 実験

2.1.正極活物質の合成

本実験に用いる $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 及び $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ 試料は、水酸化物前駆体法により合成した。水酸化物前駆体は、狙いの最終生成物と同じ元素比率に調整されたマンガン、ニッケル及び硫酸鉄の 2mol/L 混合水溶液に、25%NaOH 水溶液を滴下して共沈させることによって得た。前駆体と必要量の Li_2CO_3 の混合物を、空気流中、900°Cで 12 時間加熱した後、700°Cで 18 時間加熱した。以下、本論文では、合成した $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 試料を MN、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ 試料を Fe05 と呼称する。

2.2.キャラクタリゼーション

粉体特性： 試料の比表面積は Macsorb(MOUNTECH)を用いて Brunauer-Emmett-Teller (BET)吸着法により測定した。サンプル 1 g を測定容器に封入し、200°Cで 60 分間脱気した後、 N_2 ガスを吸着させ BET 式より比表面積を算出した。粉体の単位体積当たりの充填重量（タップ密度）を測定するために、約 8 g のサンプルを 20 ml のメスシリンダーに入れ、タップ密度測定器（TPM-1P、筒井科学計器）で 500 回タップした時の体積を測定した。試料の形態は走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy; SEM、JSM-7001F、日本電子）で観察した。観察時の加速電圧は 5 kV とした。

回折実験： 5V 級スピネル型正極活物質 1.3 項で述べた通り、本研究で取り扱う $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ に遷移金属元素の配列の異なる 2 種類の結晶構造が知られている。したがって、使用する正極活物質の構造を特定するために、試料中の Mn と Ni 原子の配置の規則性を解析する必要がある。結晶の規則構造の解析には回折実験が適している。代表的な回折実験には X 線回折 (X-Ray Diffraction; XRD)、中性子回折 (Neutron Diffraction; ND)、電子回折 (Electron Diffraction; ED) の三種がある。これらのうち、XRD は原子核の周りにある電子によって入射 X 線が散乱される現象を利用した実験方法であるため、元素毎の散乱能は原子番号におおよそ比例する。そのため Mn, Ni のような原子番号が近い元素を区別することが難しい。X 線の原子散乱因子は $\sin \theta$

$1/\lambda$ の関数であり、例えば $\sin \theta / \lambda = 0.25$ (Cu $K_{\alpha 1}$ 線では $2\theta = 45.3^\circ$) では、Mn の原子散乱因子は 17.36、Ni のそれは 20.39 である。ND は原子核による入射中性子の散乱を使用するため、個々の原子の散乱能は原子番号とは無関係であり、Mn の散乱長は-3.75, Ni のそれは 10.3 である。(X 線と異なり、 $\sin \theta / \lambda$ に対する依存性はほとんどない)。ED は原子核とその周りの電子が作るポテンシャルによる散乱を利用した手法であり、元素毎の散乱能は (X 線とは異なるものの) おおよそ原子番号に比例する。また、原子の価数の変化が低角散乱強度に大きく影響するという特徴がある。また他の回折実験よりも多重回折が起こりやすく、弱い強度の反射でも観測しやすい性質を持つ。

ND の測定は、飛行時間型中性子回折計 (iMATERIA ; BL20、MLF、J-PARC) にて実施した。試料はバナジウム管に入れ、真空室内に設置した。後方散乱検出器バンクで収集されたデータは、Z-Rietveld[21]を用いてリートベルト解析を行った。

ED は、東北大学 多元物質科学研究所の寺内正己教授にご協力いただき、透過型電子顕微鏡 (JEM-2010、日本電子) を用いて、マイクログリッド上に分散されたサンプルの端部を観測することによって得た。測定にあたり加速電圧を 100 kV に設定した。また対物絞りによって制限した特定の回折波で結像する暗視野法を用い、サンプル部位ごとの回折の有無を可視化した。

走査型透過電子顕微鏡観察： 近年、走査型透過型電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy; STEM) の分解能は、照射系レンズに収差補正を行うことで、結晶中の原子カラムが観察できるほどに向上した。規則配列相の Mn と Ni の配置を直接的に観察するために、原子分解能 STEM (JEM-ARM200F, 日本電子製) を用いて高角環状暗視野 (High-Angle Annular Dark Field, HAADF) 像を取得した。HAADF 像はラザフォード散乱により高角散乱される電子を環状検出器で検出することで得られる。原子番号 (Z) が大きな元素ほど高角に散乱されやすいため HAADF 像では強度が大きく見える。HAADF 像における像強度の Z 依存性は、 Z コントラストと呼ばれ、 $Z^{1.6-1.9}$ に比例すると言われている [22]。観察試料は低温硬化型エポキシ樹脂に埋め込んだ後、クライオイオンスライサー (日本電子、IB-09060CIS) を用いて数十 nm の厚みまで薄膜化して用いた。観察時の加速電圧は 200 kV に設定した。

2.3.電気化学的測定

電池作製： 電気化学測定には、R2032 コインセルと独自設計したラミネートセルを用いた。

R2032 コインセルを図 6 を示す。接頭の R はセルが円筒形であること、2032 はコインセルの直径が 20 mm、厚さが 3.2 mm であることを示す。コインセルは集電体を備えた正極と負極をそれぞれ正端子、負端子に収め、電解液を含浸したセパレーターを挟んで両者を圧着することで作製される。正極と負極の密着性を高めるために、電池缶内に板ばねを共に収めて加圧している。正端子と負端子はポリプロピレンのガスケットによって絶縁される。この組み立ては全て Ar グローブボックス内で行った。

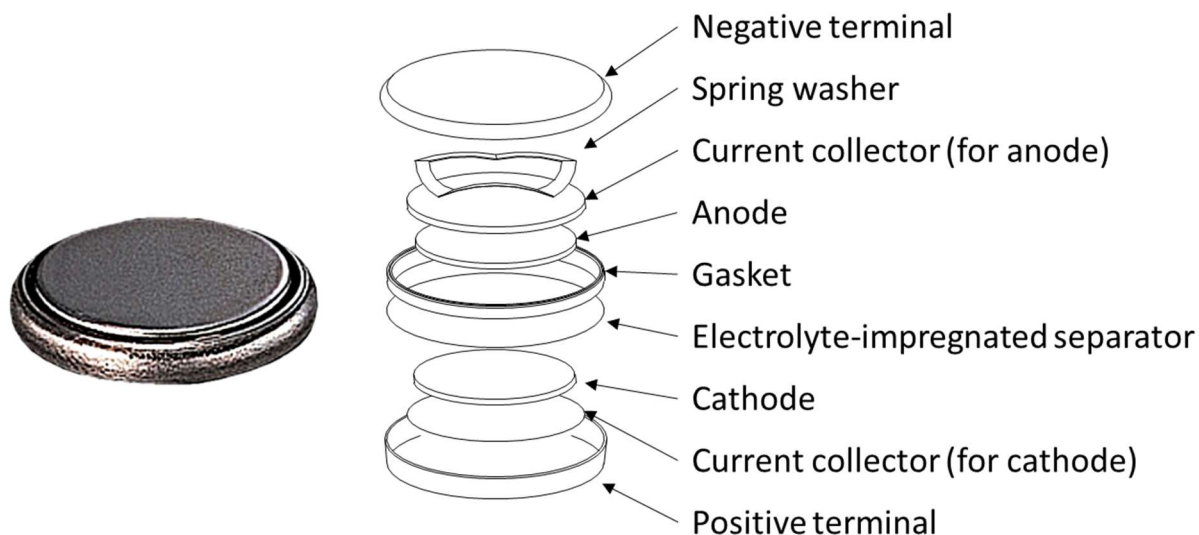


図 6 R2032 コインセルの外形と内部構造の概略図

ラミネートセルの内部構造の概略図を図 7 に示す。基本的な構造はコインセルと同じであるが、外装が缶ではなく、Al ラミネートフィルムになっている。外装のアルミラミネートフィルム、正端子付きの正極、セパレーター、負端子付きの負極、Al ラミネートフィルムの順に積層し、三辺をシールした後、電解液を注液する。最後に真空下で最後の一边をシールすることで電池として完成する。電解液注液より前の工程と電解液注液以降の工程はそれぞれ露点-30℃、露点-60℃の環境で行った。コインセルと異なり電池内部では加圧用のバネはないので、評価装置

のセル固定具に備えたバネによって電池を外から加圧して測定する。

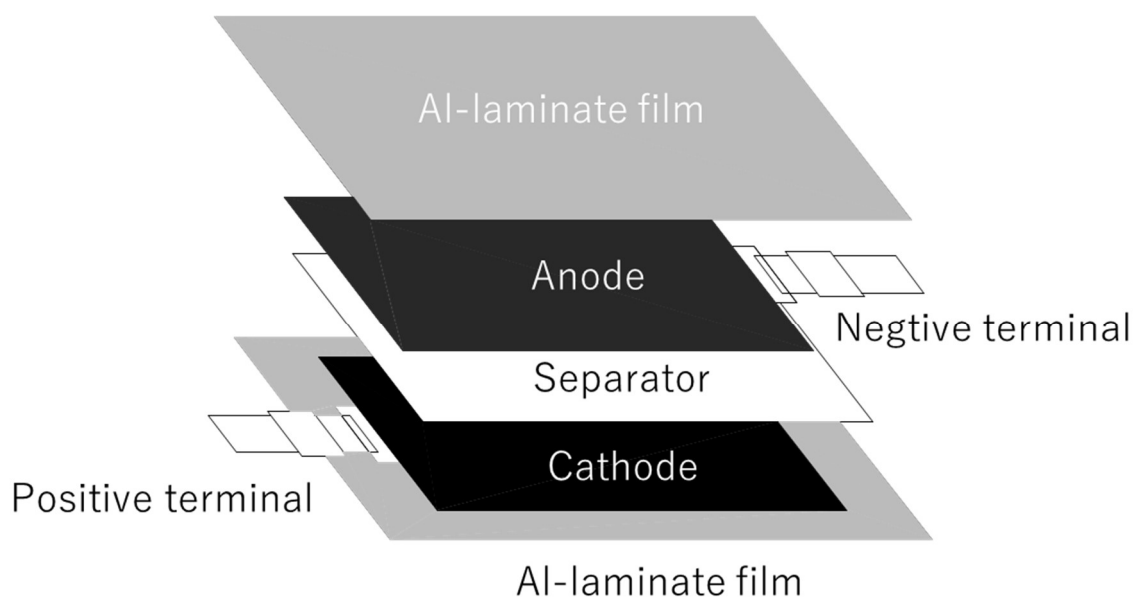


図 7 ラミネートセルの内部構造の概略図

さて、活物質は粉末状であるが、電極は薄板状の物体である。したがって、活物質から電極を作るためには、活物質を溶媒に分散させペースト化し、集電体に塗工して乾燥、圧延、切り出しを行う必要がある。また活物質の特性に合わせてペーストを作成するときに、電極の電子伝導性を高めるための導電助剤や集電体への接着性を上げるためのバインダーを共に混合することもできる。

MN または FeO₅ 活物質から電極を作製するために、85 wt%の活物質、10 wt%のアセチレンブラック（導電助剤）、および 5 wt%のポリフッ化ビニリデン (PolyVinylidene DiFluoride; PVDF) バインダーを、N-メチル-2-ピロリドン溶媒中で混合した。この混合物をアルミニウム箔の上に塗工して 100°Cの乾燥機で乾燥させた。乾燥後の正極シートを幅 66 mm の短冊状に切り、ロールプレス機で 182 kg/cm の線圧で圧延した。正極の平均活物質含有量は 5 mg/cm²であった。サイクル試験用の黒鉛電極も同様のプロセスで調製した。黒鉛電極は、黒鉛 90 wt%、PVDF10 wt%、集電体としての銅箔から構成されている。これらの電極の平均黒鉛含有量は 3 mg/cm²であった。初期充放電容量や抵抗の測定等のために、負極に Li 箔を用いたハーフセルを作製した。

ハーフセルというのは、負極が参照電極（Li 金属電極）であることを指す。ハーフセルは、面積 1.33 cm^2 の円形電極を用いた R2032 コイン型セルとして作製した。電解液には 1 mol/L に調整された LiPF_6 のジメチルカーボネイト-エチレンカーボネート溶液 ($1\text{ M LiPF}_6/\text{DMC-EC}$, $1:1$, w/w) を、セパレーターとしてはガラス繊維シートを用いた。

初期充放電特性測定： 25°C における初期充放電特性は、HJ1005SD8 電池充放電システム（北斗電工製）を用いて、定電流密度 $75\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電圧範囲 $3.0\sim 5.0\text{ V}$ の範囲で測定した。充放電を 2 回行い、二回目の充放電容量を電池の満充電、満放電容量と見なした。その理由は、一回目の充放電容量には電解液の分解に起因する不可逆容量が含まれるためである。

直流抵抗測定： 直流抵抗の測定は、所定の充電状態（State Of Charge; SOC）の電池を用いて行った。SOC は満放電状態を SOC 0%、満充電状態を SOC 100% として、狙いの $\text{SOC} \times \text{満充電容量}$ の充電容量が得られるまで充電し、その後充電を停止することで調整した。直流抵抗の測定は、充電した電池を 1 分間放置した後、 $250\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $750\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $1.5\text{ mA}/\text{cm}^2$, $3.8\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流で 10 秒間放電させ、瞬間的な放電による電圧降下を測定した。直流抵抗は、電流と電圧降下の直線関係から計算される傾きとして得た。

交流インピーダンス測定： 直流抵抗では電池全体の抵抗が測定されるが、その物理現象の背景は明確ではない。電池の充放電には幾つかの素過程があり、それぞれが全体の抵抗にどのように影響しているか知ることができると、電池の改良点が定めやすく便利である。図 8 に Li^+ イオンが正極活物質に挿入する時の素過程の概略図を示す。 Li^+ イオンは電解液中を拡散して活物質の表面に到達する(図 8 ①)。一方、電子は集電体、導電助剤、活物質を経由して、 Li^+ イオンが到達したのと同じ活物質表面に移動する。(図 8 ②)。電子と Li^+ イオンが式 1 のように活物質とその表面で反応する。この反応を電荷移動反応と呼ぶ(図 8 ③)。最後に Li^+ イオンが活物質固体内を拡散し、活物質内部へ移動する。これらの過程はそれぞれ時間応答性が異なり、次の順で電圧の変化に対して素早く応答する。

電子伝導②>電荷移動反応③>電解液、活物質内の Li^+ イオンの拡散①、④

直流抵抗測定でも、十分に時間分解能が高ければ、電圧-電流特性の経時変化から各素過程の

抵抗を分離することができるかもしれない。しかし、直流抵抗の実際のデータから抵抗要素の分離することは難しい。一方、交流電流はその周波数をコントロールすることで、その周期時間内で応答できる素過程のみの情報を得ることができる。そのため、周波数を様々に変えたときのインピーダンスの変化を解析することで、素過程毎の抵抗を抽出することができる。

交流インピーダンスは、直流抵抗と同様に電極の SOC をハーフセルの充電で調整した後、マルチポテンショスタット（VSP-300、Biologic）を用いて、100 kHz-0.1 Hz の周波数範囲で 10 mV の交流電圧振幅で測定した。

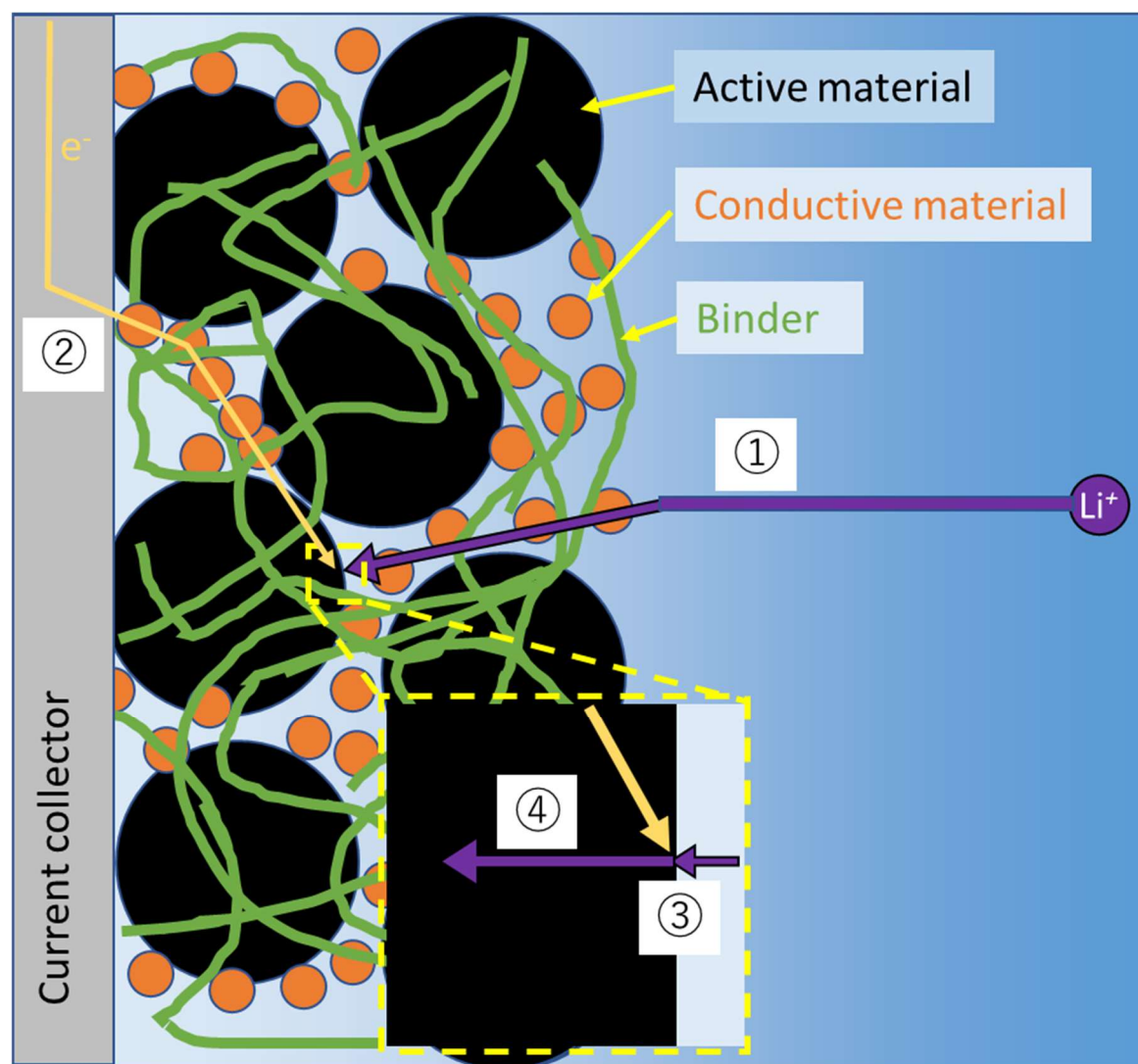


図 8 Li^+ イオンを活物質に挿入する反応の素過程の模式図。図中の①は Li^+ イオンの電解液中の拡散、②は集電体、導電助剤、活物質を経由する電子の移動、③は電解液/活物質界面で起こる電荷移動反応、④は Li^+ イオンの活物質中の拡散を示す。

サイクル試験： サイクル試験には黒鉛電極を負極とし、電解液に 750 μL の 1M LiPF₆/DMC-EC(1:1, w/w)を用い、セルロースとポリプロピレンからなるセパレーターを備えたラミネート型セルで測定した。このような負極が参照電極(Li 金属電極)ではない電池のことをフルセルという。正極および負極の電極面積はそれぞれ 15.0 cm² および 18.6 cm² であった。セルは、黒鉛表面での SEI 形成を安定化させるため、サイクル試験の前に、25°C で 188 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流密度で 5 サイクル充放電を行った。サイクリング試験は、60°C で 1.5 mA/cm² の定電流密度で 200 サイクルの充放電を行った。

再組立てハーフセルの充放電実験： サイクル試験後、フルセルを分解し、その中の正極および負極（黒鉛電極）を回収し、ハーフセルとして再組立てし、その充放電容量を評価することによって、サイクルに伴うフルセルの容量の劣化が正極、負極のどちらに起因するか評価を行った。本論文では、サイクル後の黒鉛電極について、フルセル中で MN に対向していたものを MN-C, Fe05 に対向していたものを Fe05-C と呼ぶことにする。サイクル後、電極は露点 -60°C 以下のドライ大気中で DMC にて洗浄し乾燥を行い、面積 1.33 cm² の円形電極に切断してハーフセルに再組立した。本論文ではサイクル試験を経験していない作製直後の電極を用いて作製したハーフセルを「オリジナルハーフセル」、サイクル後電極を用いて作製したハーフセルを「再組立てハーフセル」と呼ぶ。再組立てセルの充放電容量は、オリジナルハーフセルで行った初期充放電試験と同じ条件で行った。

サイクル後黒鉛電極の分析： 先述の通り LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ を用いた電池のサイクル特性の劣化は Mn, Ni の溶出によっておこると考えられている。溶出した Mn, Ni は、通常、電解液にはとどまらず負極にて金属やフッ化物として検出される。Mn, Ni の溶出量を測定するために、サイクル後の黒鉛電極を集電体の銅箔ごと塩酸に溶解し、誘導結合プラズマ光学発光分光分析装置(ICP-OES, 725-ES, Varian)を用いて電極中の Mn, Ni 量を定量した。またサイクル後の黒鉛電極の表面に析出した SEI を、 4.9×10^{-7} Pa で動作する Al-K α 線源を用いた X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS, Versa Probe II, ULVAC-PHI)で分析した。Ar を充填したグローブボックス内で試料をトリミングし、DMC で洗浄した後、空気に触れることなく

XPS チャンバーに装填した。束縛エネルギーを 284.8eV の残留炭素の信号で校正した。表面化学組成の半定量値は、ピーク面積を積分し、装置メーカーから提供された標準的な原子感度係数を用いて計算した。

2.4.充電中の活物質の分析

充電された活物質の結晶構造の解析: 充電中の活物質を分析するためには2つの方法があり、1つは動作中の電池から直接測定するもの (*in-situ*)、もう一つが充電した電池を分解して取り出した電極を分析する方法 (*ex-situ*) である。*in-situ* では解析対象そのものを測定することができるが、プローブの透過力や測定雰囲気等の条件によって測定手法に制限がある。一方で *ex-situ* は測定手法の選択は幅広いが、電池から電極を回収し測定に供するまでの間に状態が変化する可能性がある。この観点から充電中の活物質の結晶構造変化を確認するのに *in-situ* XRD と *ex-situ* ND の2手法を用いた。XRD では先述の通り、Mn, Ni を区別して分析することが困難であるが、実験室レベルの装置で大気圧下の測定ができるので容易に *in-situ* 測定が可能である。一方、ND は大型加速器や実験用原子炉などの大型実験施設が必要であり、さらに真空下で測定するため有機電解液系電池の *in-situ* 測定は困難である。したがって充電電極が含む Mn, Ni 規則配列相の情報を得るため *ex-situ* 測定を行った。

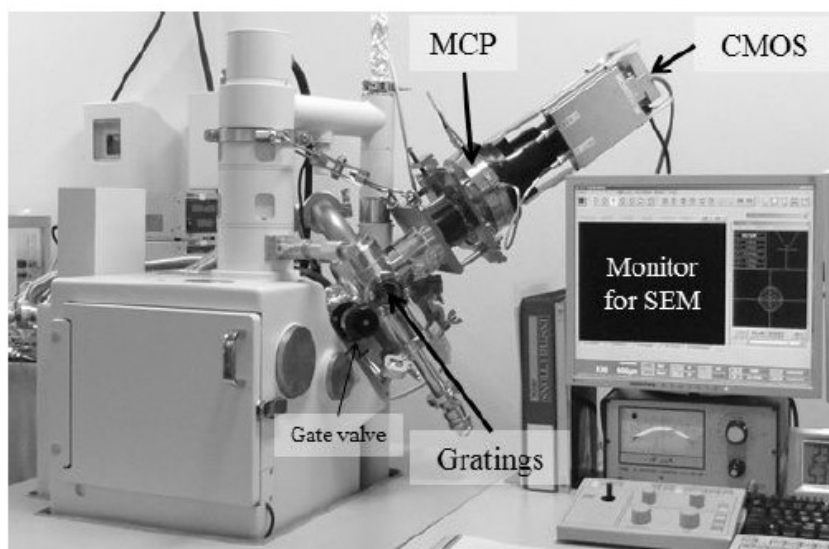
in-situ XRD 測定では D8 DISCOVER X 線回折装置(BRUKER)を用いて、 $2\theta = 13^\circ \sim 45^\circ$ 間を $0.01^\circ / \text{s}$ の走査速度で、単色化された $\text{Cu-K}\alpha_1$ 線による X 線回折実験を行った。測定対象には $3.0 \times 5.0 \text{ cm}^2$ の正極と Li 箔負極を有するラミネート型電池とし、充放電は、3.0~5.0V の電圧範囲で、 25°C 下、 $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流で行った。

ex situ ND 用の正極は活物質 70 wt% と導電性バインダー 30 wt% (ポリテトラフルオロエチレン 35 wt%、アセチレンブラック 65 wt%) を無溶媒で混合しプレス成型することで作製した。正極を通常のハーフセルと同様に組み立て、所定の SOC まで充電したのち、電池を分解し正極を取り出してバナジウム管に封入し、中性子回折に供した。

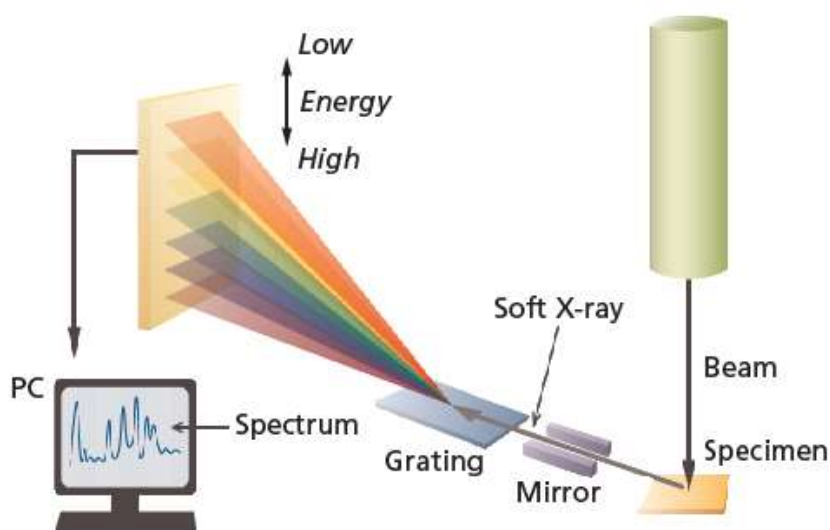
充電された電極の電子状態の解析: 充電中の電極の Mn, Ni, Fe (以下、本論文ではこれら三種の元素を総称して TM; Transition Metal と呼称することにする。) の価数を知るために、X 線吸

収分光より得られる TM の K 端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) のケミカルシフトを解析することは電池研究の常套手段である[23, 24]。X 線吸収分光実験は、愛知県放射光センターのビームライン BL5S1 で測定した。全ての試料はハーフセルにて所定の SOC に調整された電極であり、ポリエチレン製のパウチに入った電極試料を透過モードで測定した。スペクトル解析には Athena ソフトウェア[25]を使用した。また NiO と LiNiO₂ と MnO₂ を、それぞれ 2 価, 3 価の Ni 材料と 4 価の Mn 材料の標準試料として使用し、六方晶 BN で所定の濃度に希釈したものを分析に供した。この X 線吸収分光実験に用いたビームラインはそのエネルギー範囲により、測定できるのは Mn-K 端、Ni-K 端に限られ、もう一つの重要な構成元素である O-K 端に関する情報を得ることができなかった。しかし LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ の O-K 端の測定事例は Okumura 等による報告を参照することができる[26]。

酸素の電子状態に関する情報を得るために、当研究室で独自に開発した軟 X 線発光分光装置 (Soft X-ray Emission Spectroscopy; SXES) による解析を試みた[27]。図 9(a)に SXES 装置の外観と、図 9(b)に測定の概念図を示す。SXES 装置は SEM に搭載されている[28]。SEM の電子線が測定試料に照射されると、構成元素の特性 X 線が放出される。この特性 X 線をミラーで集光し、回折格子でエネルギー毎に分光した後、マイクロチャンネルプレートにより増幅された信号を CMOS カメラで検出する仕組みである。特性 X 線の分光エネルギー範囲、分解能は回折格子に依存している。収差補正回折格子と画素の細かな検出器を分光に用いることで、エネルギー分解能は 0.1 eV (Al-L 発光、73eV) オーダーに達し、電子顕微鏡で汎用化しているエネルギー分散型分光器に比べると約 2 桁向上している。その結果、SXES で得られるピーク強度や形状から化学状態に関する情報まで得ることが可能になってきている。また励起源に電子線を用いることで、SEM の 0.1 μm の空間分解能で測定箇所を選択することが可能（しかし、試料中の電子の広がり大きさが 0.5-1 μm 程度あるため、実質的な空間分解能は試料中での電子の広がりによって決まる）であり、今回の試料である電極材料のような、活物質、導電助剤、バインダーの混合物でも活物質を狙って測定を行うことが可能である。



(a)



(b)

図 9 SXES 装置の外観(a)と測定手法の模式図(b)[28]

今回の測定では SXES 装置の回折格子に平均溝密度 2400 line/mm の JS2000 を使い、充電電極から酸素の K 発光と TM 元素の L 発光スペクトルを取得した。フォトン検出には、各発光強度を定量的に処理するため、Photon counting モードでスペクトル強度を測定した。各電極の SXES スペクトルは、正極活物質粒子が支配的に占有している 5 つの領域から得た。電子線の照射条件は、ビーム電流 150-200 nA、加速電圧 5 kV、総検出時間 10 分であった。得た 5 つのス

ペクトルを積算することで、電極の不均一性に起因するバラつきを平均化し、Photon counting モードでの評価可能な S/N 比を得ることができた。

2.5.シミュレーション

第一原理計算： 密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT) とは Kohn と Hohenberg が証明した定理[29]と、Kohn と Sham によって導入された一連の方程式[30]に基礎を置く理論であり、これに基づく計算は固体材料に関する研究に盛んに利用されている。この計算は近似であるが Schrödinger 方程式を非経験的に解く方法であるため第一原理計算と呼ばれる。

密度汎関数理論の基礎的な 2 つの定理は次の通りである。①基底状態の電子密度 (関数) は、エネルギーや波動関数を含む基底状態のあらゆる性質を一意に決める。②汎関数であるエネルギーを最低する電子密度は Schrödinger 方程式の解に対応する真の電子密度である。これらの定理は Schrödinger 方程式を解く際に 3N 次元関数である波動関数ではなく、3 次元関数の電子密度を取り扱えばよく、真の汎関数の形がわかっていれば、対応するエネルギーが最低になるように、電子密度を変化させればよい、ということを示す。この定理に基づき Kohn と Sham は一電子が原子核と電子が作るポテンシャルと相互作用するという条件で、Schrödinger 方程式を変形し、式 10 の Kohn-Sham 方程式を与えた。

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{式 10}$$

ここで \hbar はプランク定数、 m は電子の質量、 ∇^2 はラプラシアン、 \mathbf{r} は空間座標ベクトル、 $\psi_i(\mathbf{r})$ は 1 電子波動関数、 ϵ_i は電子の軌道エネルギーである。 $V(r)$ は電子一つとすべての原子核の間の相互作用によるポテンシャル、 $V_H(r)$ は Hartree ポテンシャルと呼ばれ、Kohn-Sham 方程式が扱う一つの電子と系全体の電子による全電子密度との間の相互作用を表し、次の式 11 で定義される。

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad \text{式 11}$$

ここで e は素電荷、 $n(r')$ は電子密度関数を示す。 $V_{xc}(r)$ は交換相関効果を表し、ここまでの

項には含まれていない量子力学的な効果が含まれる。交換相関汎関数についてはその真の形は不明であり、様々な近似法が提案されている。

交換相関汎関数を何らかの近似形に置くと、Kohn-Sham 方程式は次のようなアルゴリズムで自己無撞着的に解かれる。

1. 最初の仮の電子密度 $n(\mathbf{r})$ を決める。
2. 仮の電子密度を使って Kohn-Sham 方程式を解き、1 電子波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ を求める。
3. 得た 1 電子波動関数を用いて電子密度 $n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$ を計算する。
4. 仮の電子密度と計算された電子密度が一致すれば、これが基底状態の電子密度であり、これを用いて全エネルギーを求める。両者一致しなければ、仮の電子密度を更新し、計算と一致するまで繰り返す。

第一原理計算には Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) を用いた[31-34]。VASP とは波動関数を平面波展開で表現し、内殻電子を Projector-Augmented Wave (PAW) 法[35]で取り扱ことを特徴とした第一原理計算パッケージである。PAW 法とは擬ポテンシャルの一種で、化学結合や物性に大きな影響のない内殻電子を、様々な物理的、数学的な性質に一致するように滑らかな密度関数で置き換えることで、波動関数の表現に必要な平面波の数を減らし計算負荷を低減するテクニックである。本研究の計算ではスピン分極を許可し、平面波カットオフエネルギーは 678 eV とし、k 間隔は 2x2x2 メッシュとした。上記において近似形で与える必要があると述べた交換相関汎関数については、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation; GGA) 法である Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) 交換相関汎関数を用いた[36, 37]。GGA 法では交換相関汎関数を厳密に導くことのできる一様電子ガスモデルを利用して、局所的な電子密度とその勾配から近似的な交換相関汎関数を導く。また計算にはオンサイトクーロン相互作用の補正 U として、Ni 3d では $U = 5.10$ eV, Mn 3d では $U = 5.04$ eV, Fe 3d では $U = 4.90$ eV をそれぞれに用いた[38, 39]。オンサイトクーロン相互作用とは原子内の電子間のクーロン相互作用のことである。Kohn-Sham 方程式では電子-電子間の相互作用が厳密には含まれていないため、 U はオンサイトクーロン相互作用を補正するために導入される経験的なパラメータである。特に

局在化したd軌道に価電子をもつ元素では U を用いたほうが正確な結果が得られる場合が多い。このように第一原理計算を用いて、各種構造モデルに対する最適構造、状態密度 (Density Of States; DOS) 等を求めた。またえられた電子密度に対し Bader 解析を行い、構造モデルを形成する各種元素の電荷を求めた[40]。Bader 解析とは 3 次元の電子密度の中の停留点を使って電子を異なる原子に分配する方法である。Bader 解析によって求めた電荷を、本論文では Bader 電荷と呼ぶことにする。。

HAADF 像シミュレーション：結晶に晶帯軸入射された電子は、動力的回折の効果によって、入射方向に原子核が並んだカラムにおいてその存在確率が高くなる。この現象を電子チャネリングと呼び、HAADF 像による原子カラムの観察ではチャネリングした電子が原子の熱振動によって高角散乱されたものを観測している。このことは結晶構造モデルを元に、電子チャネリングのような結晶中の入射電子の伝播と、その間の熱散漫散乱を計算することができれば、HAADF 像を理論的に再現可能であることを意味する。東北大学 学際科学フロンティア研究所の津田健治教授にご協力いただき、HAADF 像のシミュレーションを QSTEM ソフトウェアを用いて行った[41]。QSTEM では結晶を十分に運動学的回折で解析可能なほど、十分に薄いスライスが積層したものと捉える多重散乱解析法の一つであるマルチスライス法を用いて、結晶中の入射電子の伝播をシミュレートする。原子の熱振動の影響は、熱振動に対応する原子の配置を様々に変えて計算するフローズンフォノン近似ではなく、Debye-Waller 因子に基づく吸収ポテンシャルによる近似を用いて評価した。原子散乱ポテンシャルには、Rez らの報告[42]の値を用いた。シミュレーションには、Ariyoshi ら[43]が報告した $P4_332$ 対称性を持つ規則配列相の XRD プロファイルのリートベルト解析の結果を結晶構造モデルとして採用した。構造モデルには、図 10 に示すように $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ユニットセルの $3 \times 3 \times 50$ のスーパーセルを用い、図中の黄色で示すユニットセル 1 面の領域を走査した。本研究では定性的な議論のみで十分であったため、シミュレーションに用いた顕微鏡パラメータは、加速電圧 200 kV, 球面収差係数 C_s は 0.0 mm, 色収差係数 C_c は 1.0 mm, デフォーカス量は 0.0 nm, 収束半角 α は 25 mrad、光源エネルギー広がり ΔE は 0.6 eV、HAADF 検出器角度は 70 mrad から 200 mrad に設定した。さら

に最終的なシミュレーション像には、有効光源サイズ 1.0 \AA が畳み込まれている。

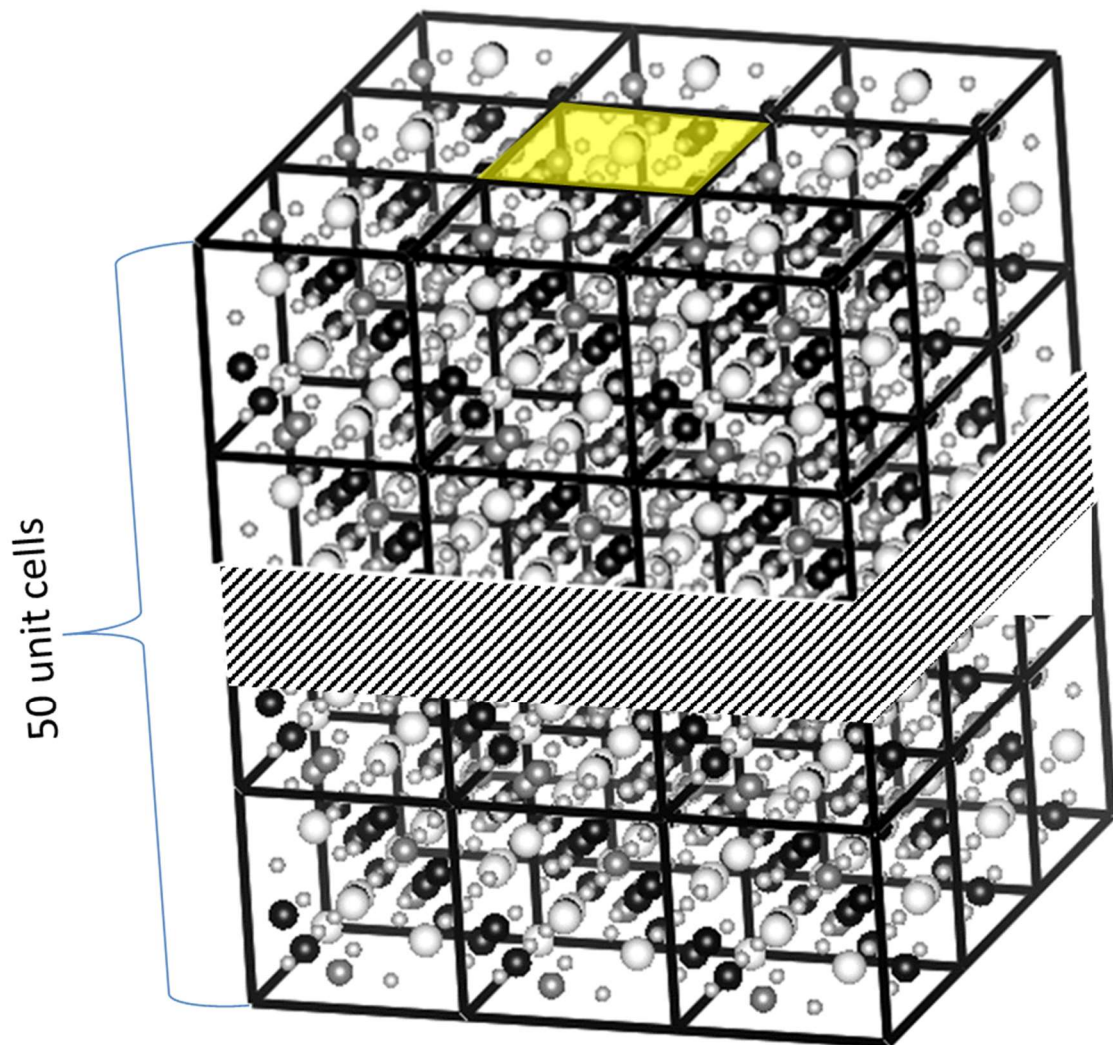


図 10 HAADF 像のシミュレーションに用いた構造モデル。LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ ユニットセルの $3 \times 3 \times 50$ のスーパーセル。黄色で示す面を電子顕微鏡で走査したときの HAADF 像をシミュレートした。

3. 抵抗低減効果の解明

3.1. 中性子回折、電子回折による正極活物質の結晶構造の解析

本研究で合成した $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ の粉体特性を表 3 に示す。本サンプルの BET 表面積およびタップ密度はほぼ同じであった。図 11、図 12 に示す両試料の SEM 像でも、両サンプルはほぼ同じ形態を示している。つまり、約 500nm の直径の八面体一次粒子が凝集し、約 $5\mu\text{m}$ の直径の半球状の二次粒子を形成している。これらの観察は、正極材料の形態がそれらの電池の内部抵抗に影響を与えないことを示している。例えば、後述するように、 Li^+ イオンの拡散距離が抵抗値に与える影響は無視することができる。

表 3 MN と Fe05 の BET 比表面積、タップ密度、充放電容量

Sample	BET surface area	Tap density	Capacity			
			1st cycle		2nd cycle	
			Charge	Discharge	Charge	Discharge
	m^2/g	g/cm^3	mAh/g		mAh/g	
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	1.1	1.2	148	135	140	136
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	1.1	1.4	146	137	142	137

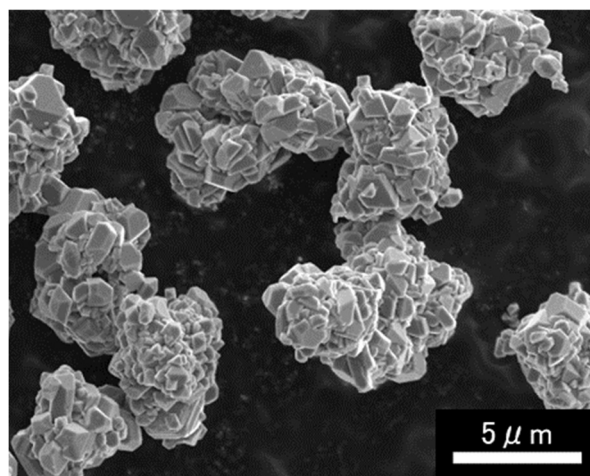


図 11 MN 粒子の SEM 像

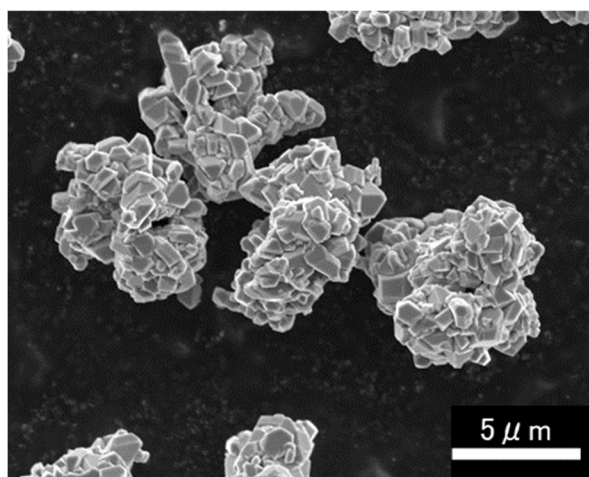


図 12 Fe0.5 粒子の SEM 像

図 13 に、合成した MN と Fe0.5 の ND パターンを示す。これらのパターンは、それぞれ最強ピーク強度を持つ約 2.36\AA の 222 ピークで規格化されている。ND パターン中の強度の高いピークでは通常のスピネル相に帰属されるものと、スピネル相では禁制(+)な 2 種類のピークが存在する。また、 2.08\AA の強度の低いピーク(*)は $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ または Mn-Ni 酸化物の不純物に起因するもので、約 700°C 以上での焼成とそれに伴う酸素欠損によって生成される。不純物相を除いたスピネルに帰属されないピークは、既報ではスピネル中の 16d サイトでの Mn, Ni の規則配列に起因すると報告されてる。MN におけるそれらのピーク(図 13(a)の+)の強度は $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ のそれ(図 13(b)の+)より強いことから、MN 中には Fe0.5 よりも多くのスピネル相以外の結晶構造が含まれることがわかる。

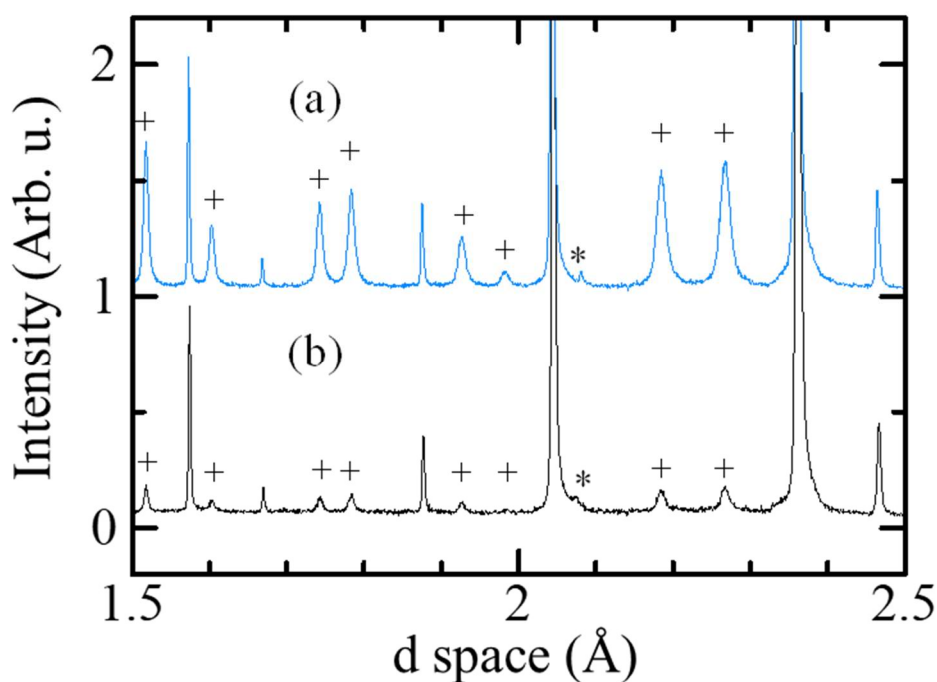


図 13 MN(a)および Fe05(b)の ND パターン。図中+マークのついたピークは Mn, Ni 規則配列相、*マークの付いたピークは $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 不純物相、その他の印のないピークはスピネル相に帰属される。

MN の制限視野 ED パターンでは、図 14(a)に示すようにスピネル構造では禁制であるエクストラスポット (例えば、 $\bar{1}10$, $\bar{1}12$, $22\bar{1}$)が見られる。このことは中性子回折の結果と一致する。一方、図 14(b)にしめす Fe05 の ED パターンではこれらのエクストラスポットは観察されなかった。このことは ND と ED の測定領域の大きさの違いに起因していると考えられる。ED では通常の加速電圧条件では 100nm 以下の厚さの薄い試料領域しか調べることができないが、ND では数センチの浸透深さがあり、グラム単位での試料全体の積算情報を平均情報として得る。Fe05 は大部分がスピネル相によって構成されるため、ED を得た測定領域には存在しなかったと考えられる。中性子回折、電子回折の双方に観測されるスピネル構造で禁制のピーク強度が報告されているスピネル 16d サイトの Mn, Ni の規則配列構造に基づくものであるか確認するために、MN 試料の原子分解能像観察を行った。

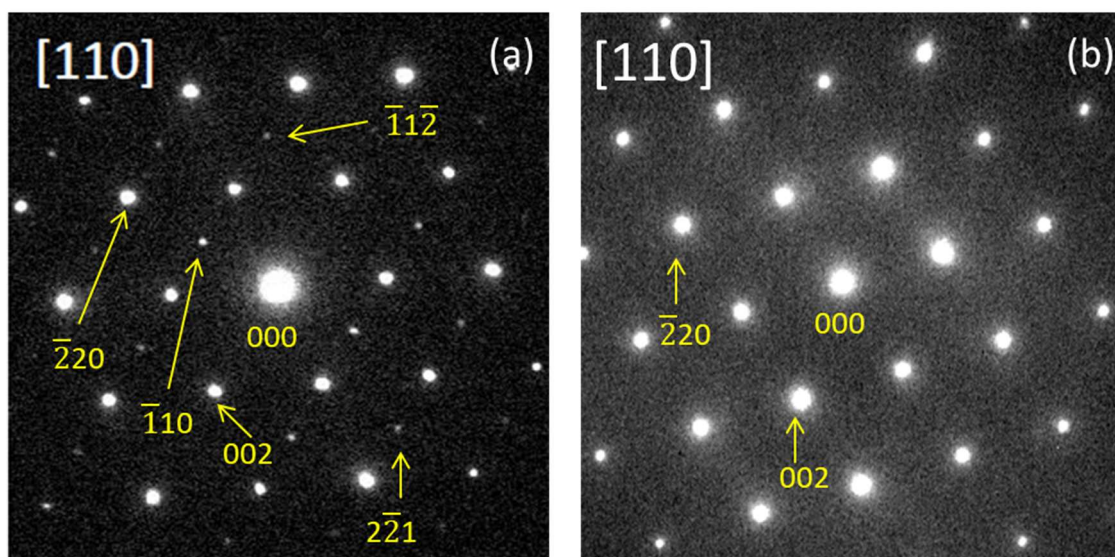


図 14 MN(a), Fe05(b)の[110]入射による ED パターン

図 15 は、[100]に沿った原子カラムを見るために[100]から 2 度傾けた方向から規則配列相の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の構造モデルを眺めた図である。原子カラムには、Li カラム、Mn-O カラム、Ni-O カラムの 3 種類がある。Li カラムは、Li 原子のみで構成されている。Mn-O カラムと Ni-O カラムは、Mn または Ni と O の原子から構成される。以下の議論では、Mn-O, Ni-O カラムが重要であるので、その構造を詳しく説明するため、図 15 の破線四角に囲われた Mn-Ni-O 層を[001]に沿って見た様子を図 16 に示す。図 16 の四角はユニットセルを示している。Mn 原子と Ni 原子は、[100]に沿って異なるカラムに存在している。1 つのユニットセル内の Mn-O カラムと Ni-O カラムは、いずれも同じ数の原子を含んでいる。各列は、[O-TM-O]単位構造の周期配列と考えることができ、列に沿って 2 つの O 原子の間に 1 つの遷移金属(TM=Ni, Mn)原子が存在している。[O-TM-O]の単位構造は、カラムに沿って約 4 Å の間隔で並んでいる。すなわち、[100]方向から眺めると、各原子カラムは Mn を含んだ原子カラムと Ni を含んだ原子カラムの 2 種類のどちらかという事になる。この構造モデルは、規則配列相の Mn, Ni 原子の秩序が、[100]入射の HAADF 像の Z コントラストで直接観察できることを示唆している。Ni は Mn よりも原子番号が大きいので HAADF 像では、Ni-O カラムが Mn-O カラムよりも少し大きな強度を示すことが期待される。

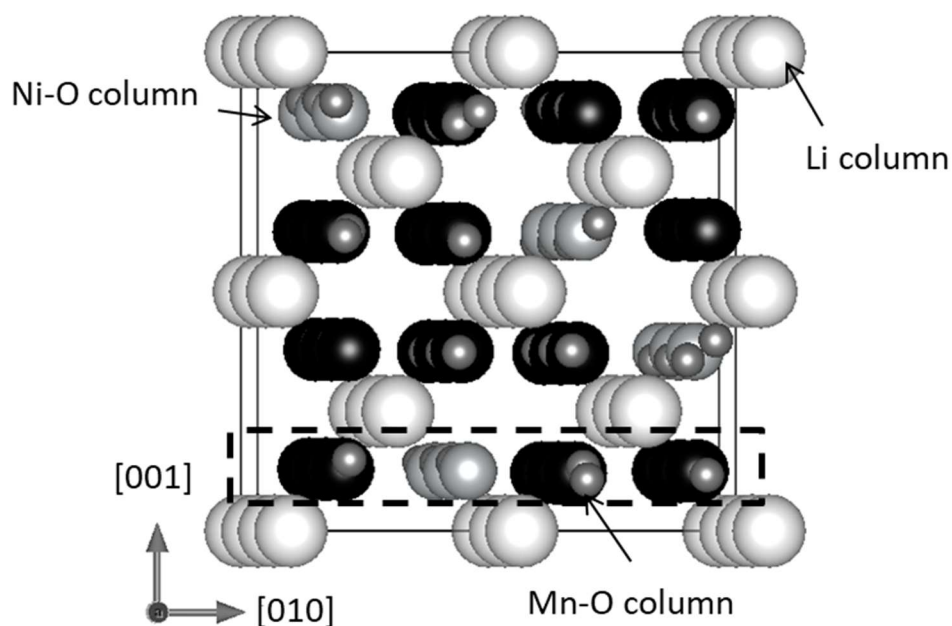


図 15 原子コラムの見やすさのため、 $[100]$ から2度傾いた方向における $P4_32$ 相の結晶構造モデル。白、黒、濃灰色、薄灰色の球は、それぞれ Li、Mn、Ni、O 原子を意味する。

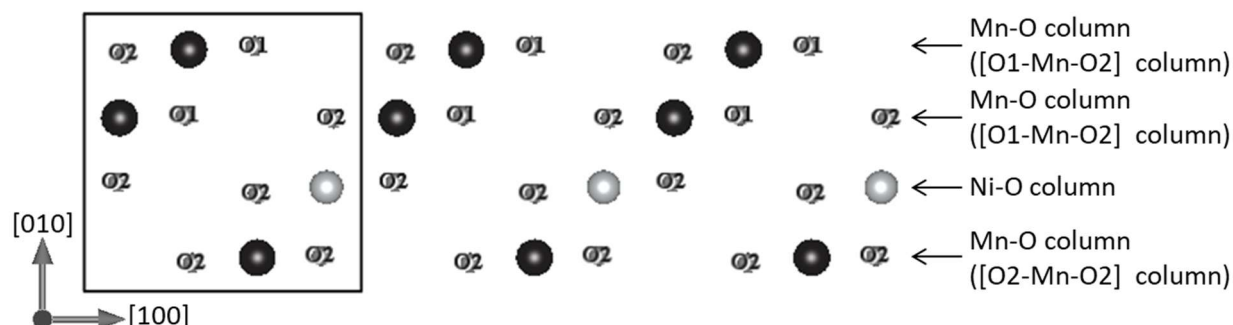


図 16 図 15 における破線で囲まれた Mn-Ni-O 層を、 $[001]$ に沿って見た結晶構造モデル。図中黒正方形はユニットセルを示す。白、黒、濃灰色、薄灰色の球は、それぞれ Li、Mn、Ni、O 原子を意味する。酸素原子には、対称操作上非等価な二つの酸素を区別するために O1、O2 のラベルを付している。

図 17 に $[100]$ 入射で得た HAADF 像を示す。Li コラムは強度が小さいことが予想されるので、観察されている点列は、Mn もしくは Ni を含んだ原子コラムの配列を示していると解釈できる。MN は立方晶なので、横方向と縦方向の原子カラムの並びは直交するべきであるが、実際の像ではわずかに傾いて見える。これは測定時の振動や電磁的なノイズによる影響と考えられ

る。図中の白い四角はユニットセルを表している。図 17 から、TM-O カラムの配列は、 $[010]$ と $[001]$ に沿って規則的に並んでおり、強度の大きい原子カラムが 3 個、小さい原子カラムが 1 個の周期で並んでいる。図 18 は、図 17 の破線に沿った強度変化のプロファイルを示している。図 18 と図 17 を比較すると、強度の大きいピークと小さいピークがそれぞれ Mn-O と Ni-O に割り当てられる。これらの強度の順序は、酸素原子 FCC 格子の八面体サイトにおける Ni と Mn の規則配列を反映していると考えられる。しかし、この観察結果は Z コントラストのために Ni-O 列が Mn-O 列よりも大きな強度を示すという予想と矛盾している。この HAADF 像の強度分布は、報告されている結晶構造モデルから期待される Z コントラストとは逆のコントラストを示している。

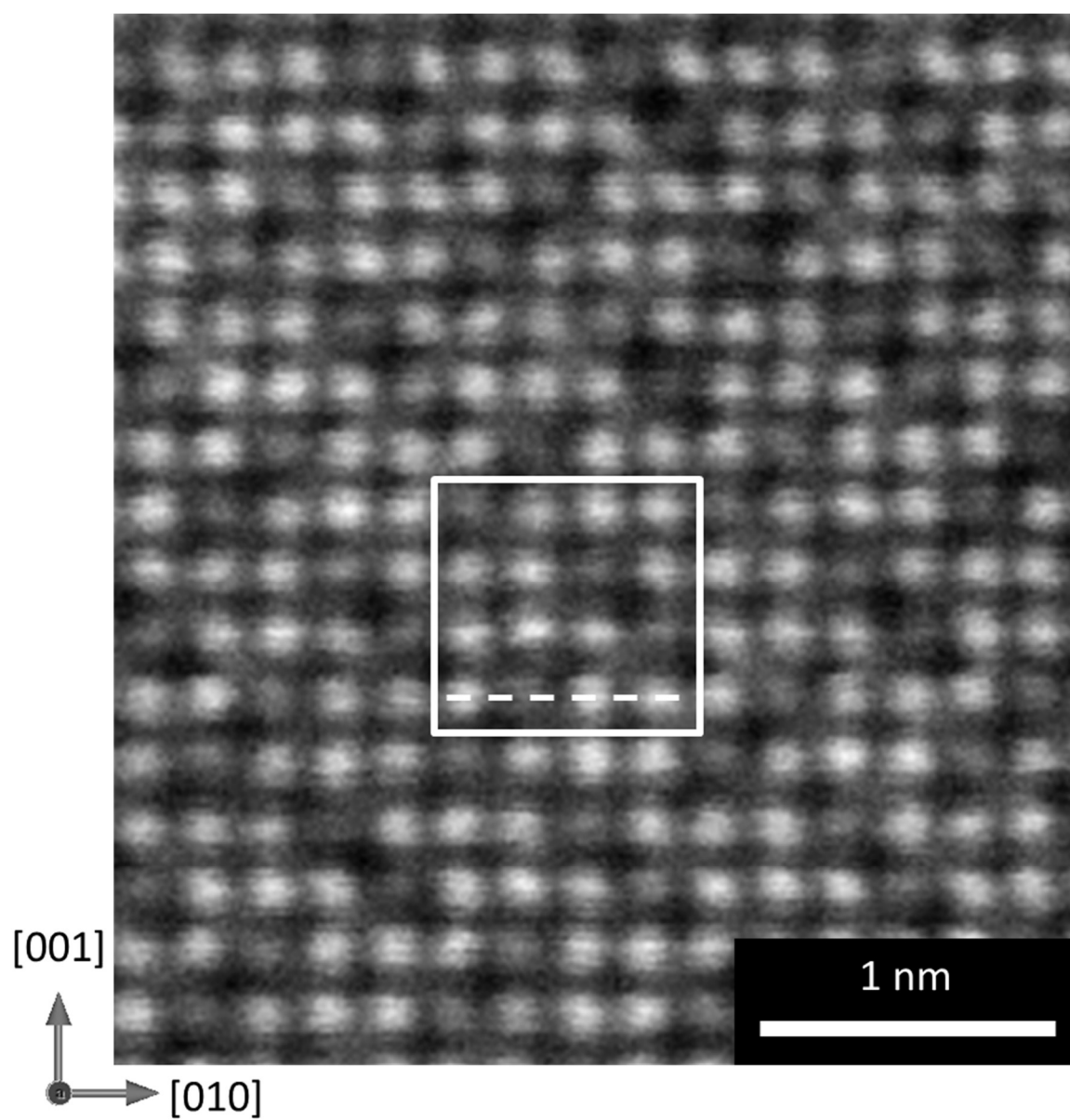


図 17 $[100]$ 入射で得られた MN の HAADF 像。白い四角は単位セルを示す。破線の位置は図 18 に示す強度プロファイルの抽出箇所。

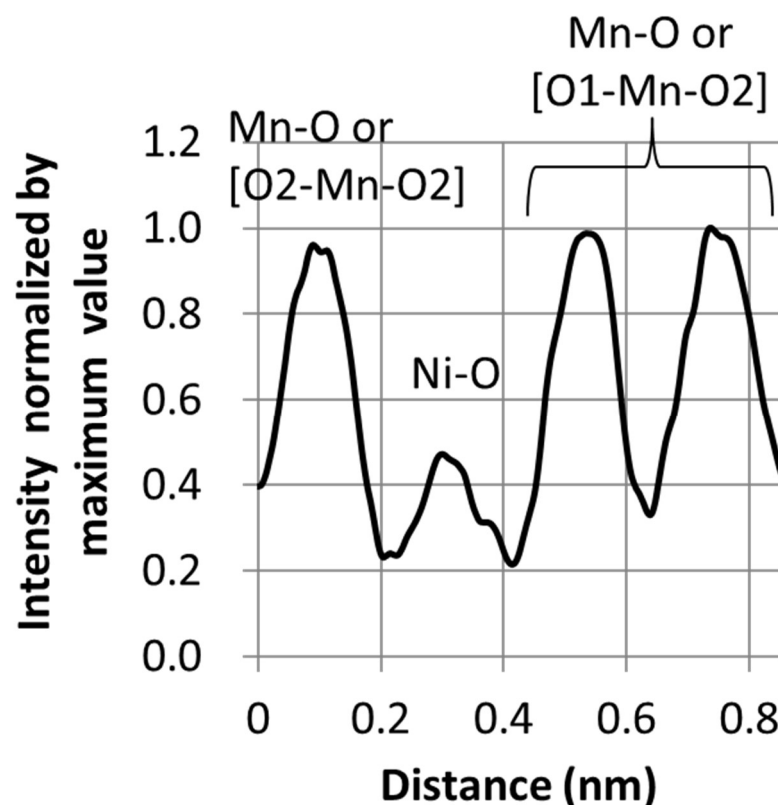


図 18 図 17 の破線に沿った強度変化のラインプロファイル。各ピークがどのカラムに帰属しているかを、各ピークの上に示している。

HAADF 像の予期せぬコントラストを理解するために、東北大学 学際科学フロンティア研究所の津田健治教授に QSTEM による HAADF 像のシミュレーションを実施していただいた。図 18 は、表 4 に示した構造モデルを用いて、[100]入射時の HAADF 像をシミュレーションである。以下、このシミュレーションを Run 1 と呼ぶ。図 19(a)のコントラストは、図 17 の白い四角形の領域に対応しており、観測されたコントラストをよく再現している。図 20(a)は、図 19(a)の破線に沿った強度のラインプロファイルを示す。図 18 と図 20(a)のプロファイルは、強度の変化の傾向が同じであることがわかる。このシミュレーションの結果、実際の HAADF 画像において、Mn-O カラムの方が Ni-O カラムよりも高い強度を示すことは、文献[43]の結晶構造モデルと矛盾しないことがわかった。この結果は規則配列相の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の Ni-O と Mn-O のコントラストの生成には、Z コントラストが支配的な要因ではないことを示している。

HAADF 画像におけるコントラストは、原子番号が重要であるが、それが有効であるためには各原子カラムにおける電子チャネリングの強さが重要となる。原子番号を除いて、電子チャネリングの強さは以下の 2 つの要素に依存する。すなわち 1) 列に沿った原子位置の直線性、2) 原子の Debye-Waller 係数である。

表 4 Ariyoshi らによって報告された $[43]\text{Mn, Ni}$ 規則配列相をもつ $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の結晶構造のパラメータ。格子定数 a は 8.167\AA 、 B は原子変位パラメータ。

	Site	X	Y	Z	Occupancy	$B (\text{\AA}^2)$
Li	8c	0.0000	0.0000	0.0000	1.000	0.80
Ni	4b	0.6250	0.6250	0.6250	1.000	0.99
Mn	12d	0.1250	0.3790	-0.1290	1.000	0.45
O1	8c	0.3833	0.3833	0.3833	1.000	1.00
O2	24e	0.1269	0.1483	0.8571	1.000	1.48

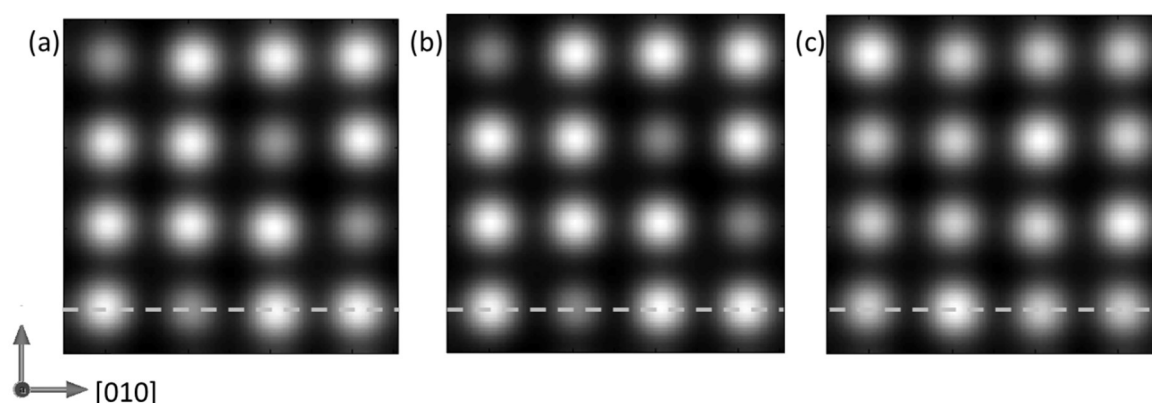


図 19 QSTEM によってシミュレートされた HAADF 像。(a) Run 1、(b) Run 2、(c) Run 3。破線の箇所から図 20 に示す強度プロファイルを抽出した。津田健治教授より提供。

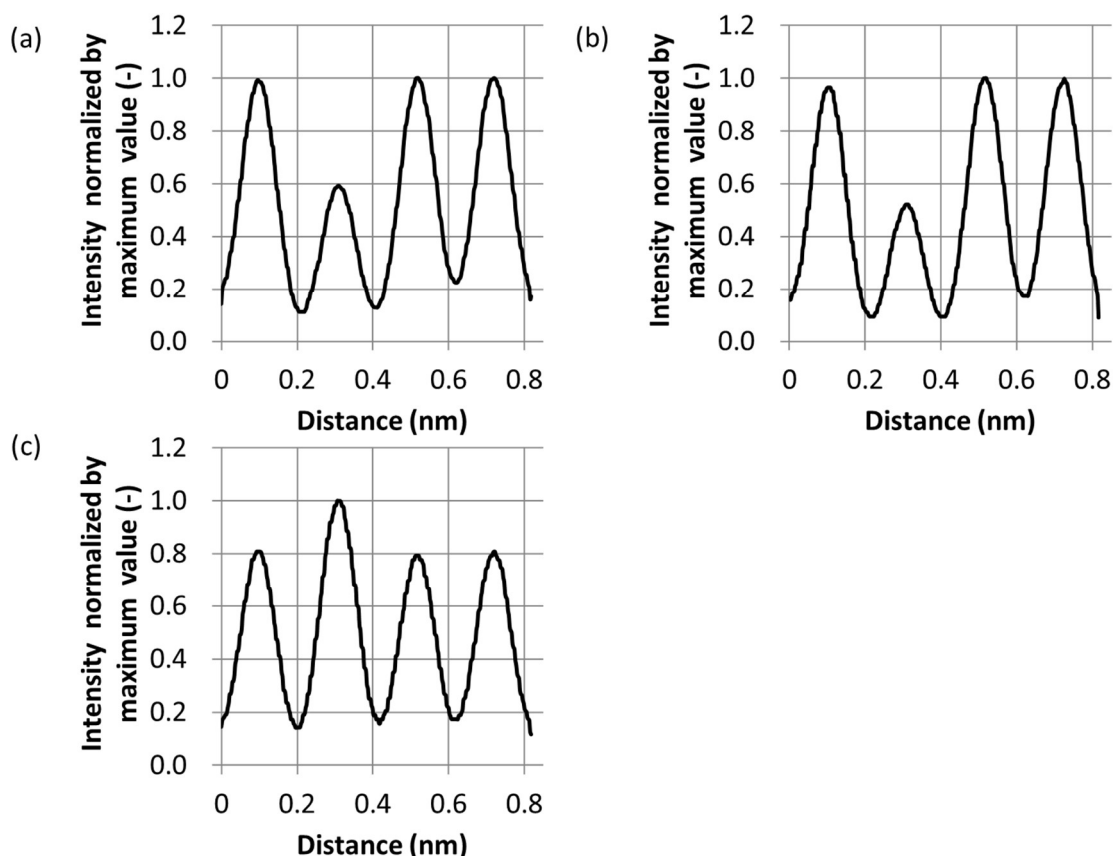


図 20 (a) 図 19 (a)、(b) 図 19 (b)、(c) 図 19 (c) の破線に沿った強度変化のラインプロファイル。

1) 列に沿った原子の位置の直線性： Mn-O や Ni-O のカラムの原子位置は、厳密には直線上からずれている。Ni 原子は[100]に沿って完全に一直線上にあると考えられるが、これを基準にすると、Ni-O カラムの O 原子は Ni 原子の線上にはない。図 21(a)は、Ni-O カラムの[O-Ni-O]単位の配置を2次元的に投影したものである。[100]に沿った Ni 原子を通る線上からの O 原子のずれを以下、本論文では O シフトと呼ぶことにする。O シフトが大きくなると、電子チャネリングポテンシャルが広がるため、HAADF 像上の強度が低下する。表 4 に示す結晶構造では、Wyckoff 位置 8c と 24e を占める 2 種類の O 原子が存在しており、それぞれ O1 原子、O2 原子と呼ぶ。図 16 に示すように、規則配列した $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の TM-O カラムには、3 種類の[O-TM-O]単位がある。すなわち[O2-Ni-O2]、[O1-Mn-O2]、[O2-Mn-O2]である。図 21(b)は[O1-Mn-O2]、図 21(c)は[O2-Mn-O2]の柱をそれぞれ2次元的に投影したものである。

Ni-O、[O1-Mn-O2]、[O2-Mn-O2]カラムの O シフトに違いが見られる。Ni-O カラムの O シフト (0.24\AA) は 3 つのカラムの中で最大である。これは、Ni-O コラムに沿った投影ポテンシャルが Mn-O のそれに比べてぼけていることを示しており、その結果として電子チャネリング現象が弱くなった結果として、HAADF 像において Ni-O カラムが Mn-O カラムよりも小さな強度を示す可能性がある。

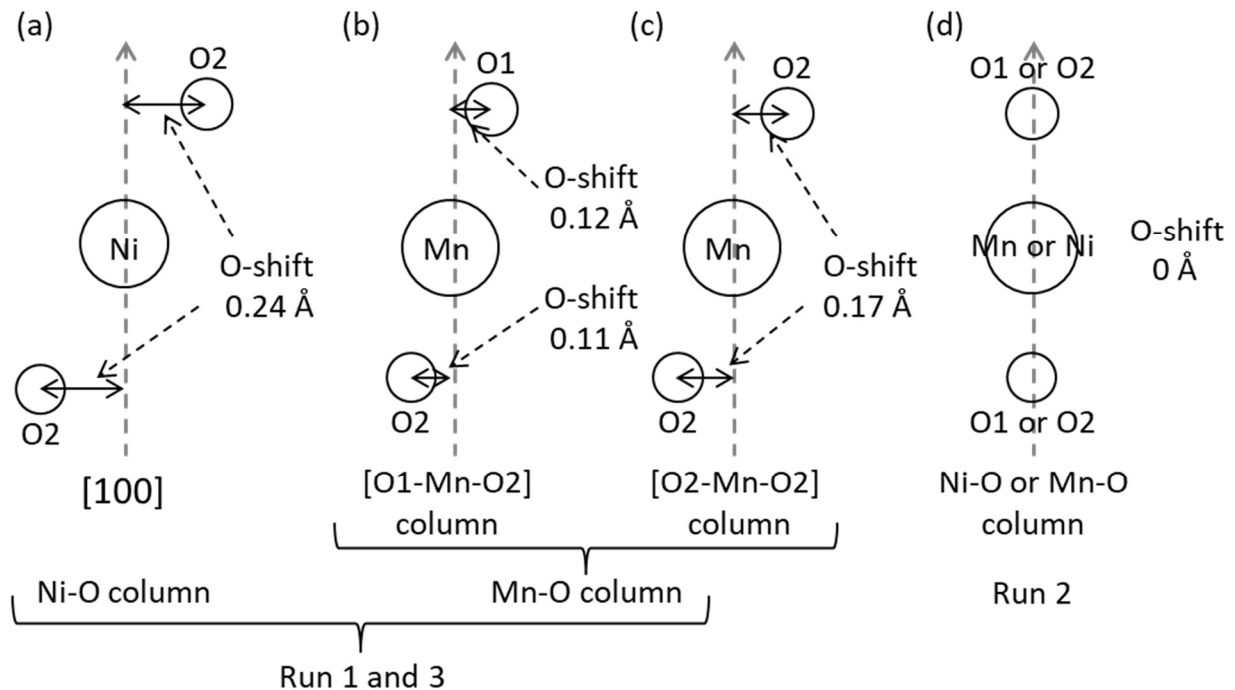


図 21 [O-TM-O]の各種カラムにおける原子配列の二次元投影図。図 15 の結晶構造モデルにおける(a)Ni-O, (b) [O1-Mn-O2], (c) [O2-Mn-O2]カラム。 d) Run 2 のシミュレーション用に作成した結晶構造中のNi-OもしくはMn-Oカラム。O シフトを明確に示すために横方向のスケールは縦方向の 5 倍に拡大されている。

2) Debye-Waller 因子の効果： Debye-Waller 因子は、結晶構造中の原子が熱振動の効果によって平均位置からどの程度ばらついて存在するかを示す係数である。表 5 には、Run 1 で使用した Li, Ni, Mn, O 原子の Debye-Waller 因子または原子変位パラメータ B の値を示している。B の値が大きいほど原子は熱振動によって平均位置から大きくばらつく。報告されている Ni の B 値 (0.99\AA^2) は Mn (0.45\AA^2) よりも大きいので、チャネリングポテンシャルが広がりを持ち、HAADF 画像において Mn-O 列の強度よりも Ni-O 列の強度が小さくなることが考えられる。

表 5 QSTEM による HAADF 像シミュレーションの条件のまとめ

	Average O-shift (Å)		Atomic displacement parameter B (Å ²)	
	Mn-O column	Ni-O column	Mn	Ni
Run 1	0.13	0.24	0.45	0.99
Run 2	0	0	0.45	0.99
Run 3	0.13	0.24	0.45	0.45

1)列に沿った原子位置の直線性、2)原子の Debye-Waller 係数のどちらが HAADF 像のコントラストの原因であったとしても、既知の結晶構造解析結果や Debye-Waller 因子の解析結果に対し HAADF 像の強度は矛盾がないので、HAADF 像に観測されたコントラストは、Mn と Ni 原子の規則配列の直接的な証拠と言える。実際に上述の二つの効果がどの程度 HAADF 像の強度に影響するか調べるため、表 5 に示す Run 2 と Run 3 のような二つの恣意的な条件で HAADF 画像をシミュレートした。図 21(d)に示すように、Run2 は Ni-O と Mn-O の O シフトがない状態を模擬した結晶構造パラメータである。Run 3 は、Ni と Mn 原子の B の値を同じ値 (0.45 Å²) とし、Run 1 と同じ結晶構造を用いた。図 19 (b)と図 19(c)に、それぞれ Run 2 と Run 3 の HAADF シミュレーション像を示す。図 20(b)は図 19(b)の破線に沿った強度変化のプロファイルを、図 20(c)は図 19(c)の破線に沿った強度変化のプロファイルをそれぞれ示している。図 20(b)では、やはり Ni-O カラムのピーク強度が最も小さくなっている。一方、図 20(c)では、Z コントラストから予想されるように、Ni-O カラムの強度が最も大きくなっている。これらの結果から、図 17 の HAADF 画像で観測された Ni-O カラムの強度が Mn-O カラムよりも小さい現象は、Mn よりも Ni の方が Debye-Waller 因子が大きいためであると結論付けられる。

ND および EB のそれぞれで検出されたスピネルで禁制のピークが既報の通り Mn, Ni 規則配列相に起因することが確かめられたので、それぞれの回折実験の結果をより詳細に解析した。MN の中性子回折において、規則配列相に帰属されるピーク (以下、規則配列相ピークと呼ぶ。)の半値幅 (FWHM)は、スピネル相ピークのそれよりも大きい。このことは、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 中

でスピネル相と規則配列相の秩序性が成立する距離が異なることを示している。図 22(a)は、電子顕微鏡を用い、規則配列相に起因する $\bar{1}10$ 反射による暗視野イメージをしめす。この像は、 $\bar{h}h0$ 回折のみに起因する強度分布を観察しやすくするため、試料を傾斜して $\bar{h}h0$ 系励起条件で $\bar{1}10$ スポットを励起して撮影したものである。図 22(a)には、暗線で区切られた多数の明るい領域といくつかの暗い領域が見られる。明るい領域と暗い領域はそれぞれ規則配列相とスピネル相が帰属される。暗線は 110 格子間隔の $1/2$ の位相シフトを持つ反位相ドメイン境界に割り当てられる。この像から、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の一次粒子では、Mn と Ni の規則配列によるドメインが形成されていることが明らかになった。また、同じ領域の $\bar{2}20$ 反射による暗視野像（図 22(b)）では、規則配列相、スピネル相ともに $\bar{2}20$ 反射が許容されているため、図 22(a)のような暗線や暗帯は存在せず粒子内で一様なコントラストを示す。スピネル相と規則配列相は、遷移金属元素の配置こそ異なるものの、その他の共通構造、例えば面心立方型 (Face-Centered-Cubic, FCC) の最密充填格子を形成する酸素原子などは連続的に周期性を保っていることを示している。 110 系暗視野像で観察される明ドメインのサイズが、 220 系暗視野像におけるそれよりも小さいことは、ND パターンの規則配列相ピークの FWHM がスピネル相ピークのそれよりも大きいことに対応している（図 13 参照）[44]。Fe05 試料についても同様の実験を行ったが、規則配列相による余分なスポットは観察されず暗視野像を取得することはできなかった。これは、リートベルト解析の結果、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ 中に 17 wt% の規則配列相が存在していたことと矛盾しているように思える。この違いは、規則配列相の含有量が少ないことと、微視的実験手法 (TEM) と巨視的実験手法 (ND) の違いによるものと考えられる。先述の通り、TEM は、通常の加速電圧条件では 100nm 以下の厚さの薄い試料領域しか調べることができない。対照的に、ND 法は数センチの浸透深さを持ち、グラム単位での試料全体の平均的な情報を提供する。したがって、ED で規則配列相が発見できなくても、ND の結果から類推で Fe05 試料内にも規則配列相のドメインを存在していると考えて矛盾はない。

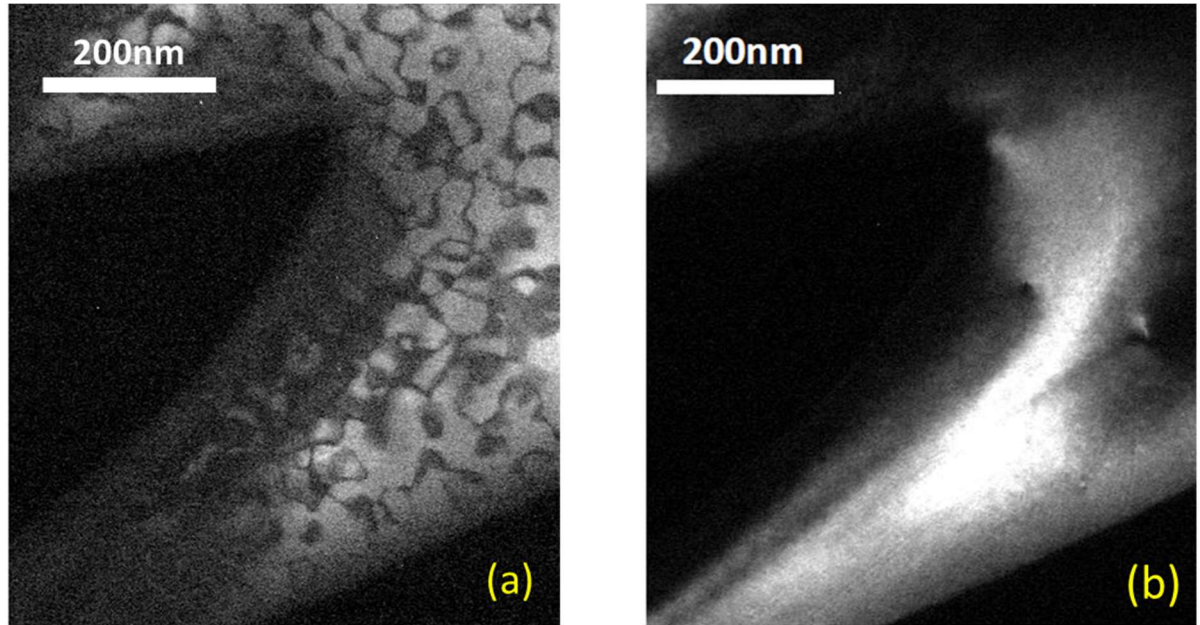


図 22 $\bar{1}10$ (a)および $\bar{2}20$ (b)の反射を用いた MN の暗視野像.寺内正己教授より提供。

サンプル中の各相の質量分率を定量するためにリートベルト解析を行った。規則配列相 ($P4_332$) とスピネル相 ($Fd\bar{3}m$) の質量分率と格子定数 a (立方体単位セルの唯一のパラメータ) の解析結果を表 6 に示す。MN では規則配列相の質量分率がスピネル相の質量分率よりも大きくなった。一方、Fe05 では、スピネル相が多く割合を占めている。また両試料の規則配列相の格子定数はほぼ同じであるが、Fe05 のスピネル相の格子定数は MN のそれよりも大きい。

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ への Fe 置換量の増加に伴い、格子定数が増大することが知られているという事実と一致する。Fe 置換で格子定数が大きくなるのは、Fe の置換により Mn^{3+} が生成し、 Mn^{4+} のイオン半径 (0.67\AA) より Mn^{3+} のイオン半径が (0.79\AA) が大きいから単位セルの体積が大きくなると考えられる。このことから $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ の Fe は規則配列相には含まれず、主相のスピネル相に含まれており、Fe の固溶がスピネル相の安定化につながると考えられる。

表 6 ND データのリートベルト解析により得られた各結晶相の組成と格子定数 a 。

Sample	Rwp	GOF	Mass fraction of phases		Lattice constant a	
			$P4_332$	$Fd-3m$	$P4_332$	$Fd-3m$
			wt%		Å	
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	20.6	4.41	52	48	8.1744	8.1695
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	9.44	1.92	17	83	8.1722	8.1796

3.2. 交流インピーダンス法による抵抗成分の解析

表 3 に MN と Fe05 の 2 サイクル目の充放電容量を示す。両試料とも理論値(147 mAh/g)に近い高い可逆容量を有している。MN の充電容量は Fe05 の充電容量と等しいため、同じ SOC で両試料から同量の Li^+ イオンが脱離しているといえる。図 23 は、2 回目の充電過程における MN と Fe05 の試料の充電プロファイルを示している。Fe05 の充電プロファイルには MN の充電プロファイルには見られない 4.0~4.3V の間にプラトーが存在する。このプラトーは、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ の酸化還元で作動する 4V 級スピネル型正極活物質 LiMn_2O_4 が同じ領域にプラトーを示すことから、 Mn^{3+} から Mn^{4+} への酸化に起因すると考えられる。充電開始から 4.3 V の間の Fe05 の容量は 6.9 mAh/g であり、Fe 置換により生成する Mn^{3+} イオンが電子的中立性を維持するための理論的な容量とよく一致する。

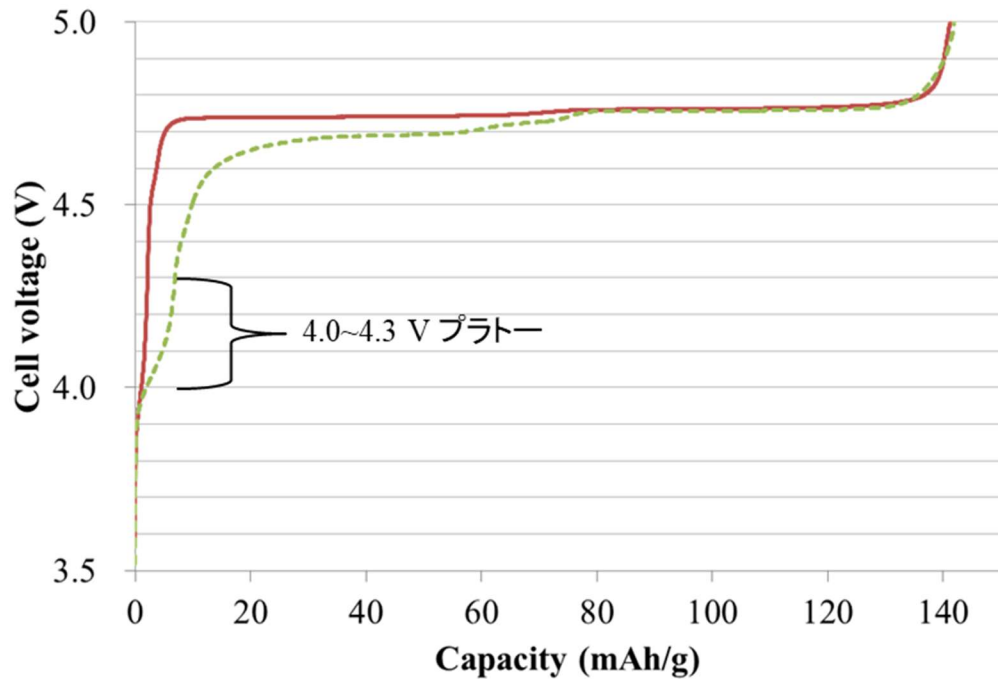


図 23 MN (赤、実線) および Fe05 (緑、破線) の充電曲線

MN および Fe05 について、3 回目の充電工程において、電池の内部抵抗の指標となる直流抵抗を測定した。図 24(a)及び(b)は、SOC60%での MN 及び Fe05 電極の短時間放電後の開回路電圧(Open Circuit Voltage, OCV)からの電圧降下を示したものである。過電圧に起因する電圧降下の絶対値は、放電電流の増加に伴って増加した。Fe05 の電圧降下が MN よりも小さいことは、Fe05 の内部抵抗が MN よりも小さいことを示している。図 24(c)は、放電電流と電圧降下の絶対値との直線的な関係を示している。この直線関係の傾きから SOC60%における直流抵抗を求めることができ、MN で 25Ω 、Fe05 で 19Ω であった。図 24(d)は、SOC60%と同じ方法で得られた複数の SOC における直流抵抗を示している。SOC20%から 40%、SOC60%から 90%の範囲では、Fe05 の抵抗値が MN の抵抗値よりも小さいことがわかる。このようにほぼすべての SOC 範囲で Fe05 の直流抵抗が MN よりも小さいことは、Liu ら[13]が報告しているように、高電流条件での充放電を可能にすると考えられる。 Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンの共存とそれに伴う電子伝導度の上昇は、高レート性能を説明するためのよく知られた仮説である[45]。しかし、今回観測された直流抵抗の低下にはこの仮説を適用することはできない。なぜなら直流抵

抗を測定した SOC 領域では Mn^{3+} イオンがすべて Mn^{4+} への酸化により消費されているためである。MN の SOC60%における直流抵抗値は、SOC50%における直流抵抗値と比較して劇的に増加する。また、SOC50%での Fe05 の直流抵抗は、SOC40%での抵抗よりも増加する。この SOC 増加に伴う挙動については、直流抵抗と結晶構造の関係を参考に次項で考察する。

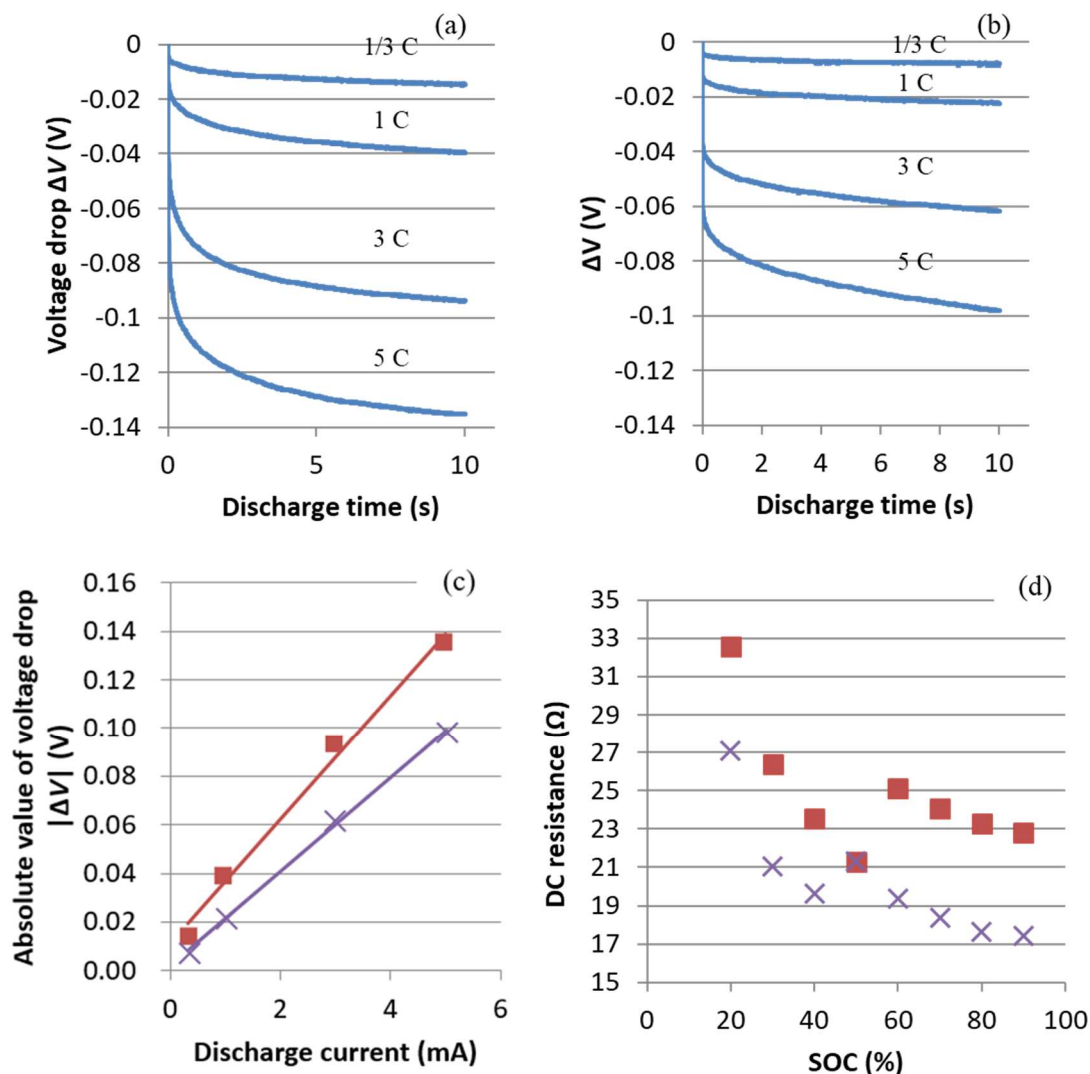


図 24 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (a)と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ (b)の電圧降下(ΔV)

SOC 60 %での OCV からの 10 秒間の定電流放電、SOC 60 %での放電電流と電圧降下の絶対値との関係(c)、複数の SOC での直流抵抗(d)。 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (■)と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ (×)。

試料の直流抵抗と電極の反応速度を相関させるために、4 回目の充電工程でインピーダンス測

定を行った。図 25 (a)は、SOC 60%での MN と Fe05 の典型的なナイキストプロットを示す。どちらの試料ナイキストプロットにも、原点から Z_{Re} 軸に沿って低周波領域に向かってオフセットした半円が存在し、半円よりも低周波側では傾斜した直線領域を示している。 Z_{Re} 軸のオフセットは、主にセル内の電解液 (R_{sol}) からのオーム抵抗によって引き起こされる。ナイキストプロット上の半円はキャパシタと並列に配置された抵抗からなる回路モデル (RC 並列回路) を使用してフィッティングすることができる。RC 並列回路では真円の半円のみが再現されるため、ここでは実際のナイキストプロットに見られる縦方向へつぶれた半円を再現するため、キャパシタではなく Constant Phase Element (CPE)を代用した。この半円のはつぶれは、分離しきれない時定数が近い素過程の重なりや電極の凹凸に起因するとされるが、それらの原因と CPE の使用には数学上の関連性なく、あくまでも CPE はフィッティング精度を高めるための便宜上の回路素子である。このモデル回路中の CPE は電極表面に形成される電気二重層のキャパシタンス C_{dl} 、抵抗は電解質/電極界面での電荷移動反応に付随する抵抗 R_{ct} に対応している。傾斜した直線領域は、Warburg インピーダンス (W) を示し、サンプルの電解液や電極内での Li^+ イオンの拡散に関連している。

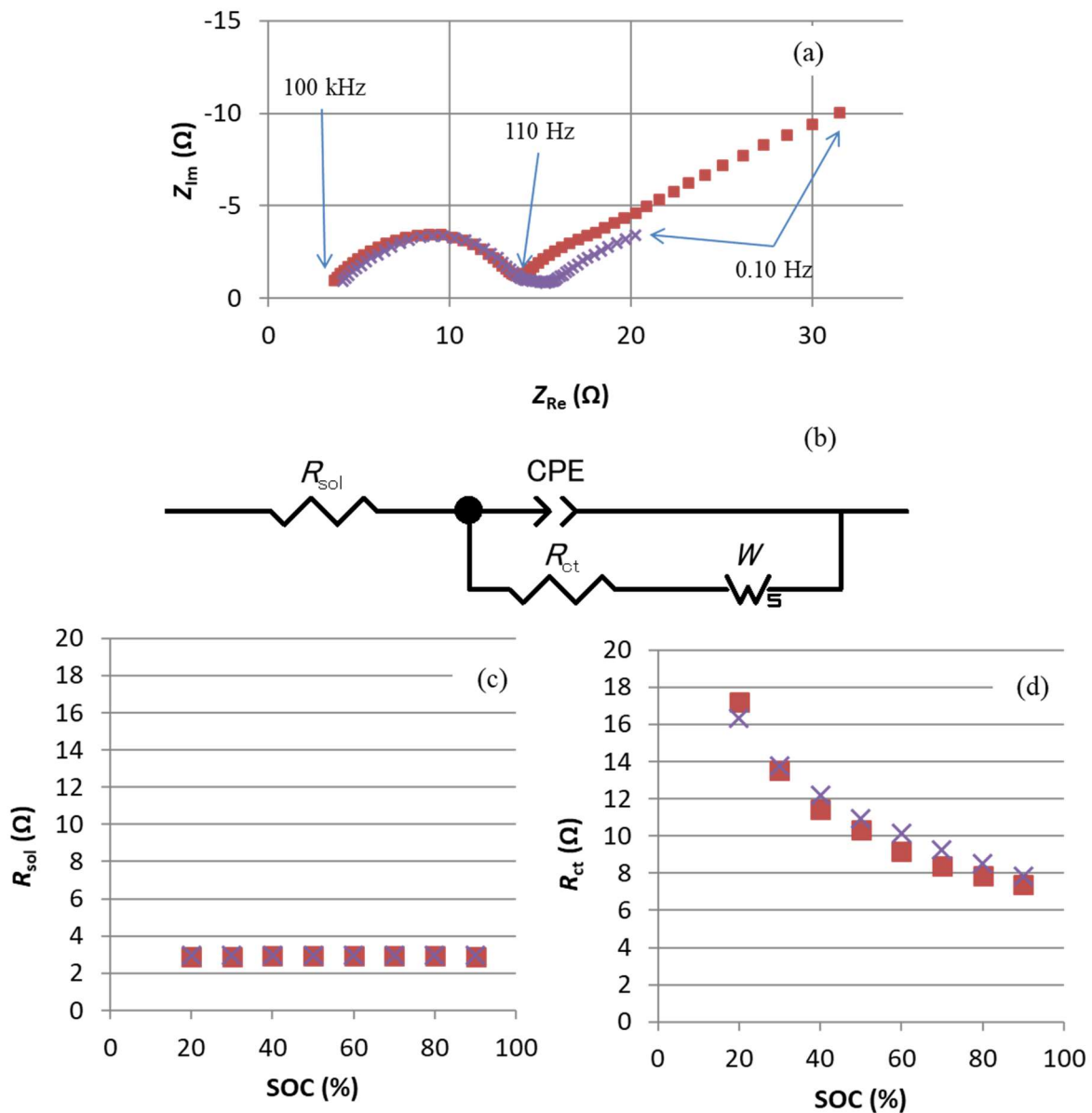


図 25 SOC 60 %でのナイキストプロット(a)、等価回路モデル(b)、 R_{sol} (c)、 R_{ct} (d)の数 SOC でのプロット。LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ (■)、LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O₄ (×)。

図 25(a)のナイキストプロットを、図 25(b)に示す等価回路を用いて解析した。この等価回路は、インピーダンス解析に一般的に使用されているランドルズ回路[46]と同様のものである。実験的なナイキストプロットを最もよく再現するように各回路素子のパラメータを決定した。各 SOC で得られた R_{sol} と R_{ct} の値をそれぞれ図 25 (c)と図 25 (d)に示す。MN と Fe05 の R_{sol} と R_{ct} は、SOC が 20%から 90%の範囲でほぼ同じ値を示した。 R_{sol} の値は SOC に関係なくほぼ一定であった。 R_{sol} は電池に使用される電解液の種類や量によって決まるため、これは妥当な値で

あると考えられる。両試料の R_{ct} 値は SOC の増加とともに減少した。しかし、両試料の R_{ct} 値は、どの SOC においてもほぼ同じであった。この結果から、Fe 置換による直流抵抗の低下には、電解質/電極界面が影響しないことが示唆される。直流抵抗と R_{sol} と R_{ct} の合計 ($R_{sol} + R_{ct}$) との差を図 26 に示す。直流抵抗では CPE 成分は無視できるので、これらの抵抗値の差は、 Li^+ イオンの拡散抵抗の差と関連していると考えられる。 Li^+ イオンの拡散係数 (D_{Li^+}) は、式 12、式 13 [47] から推定することができる。

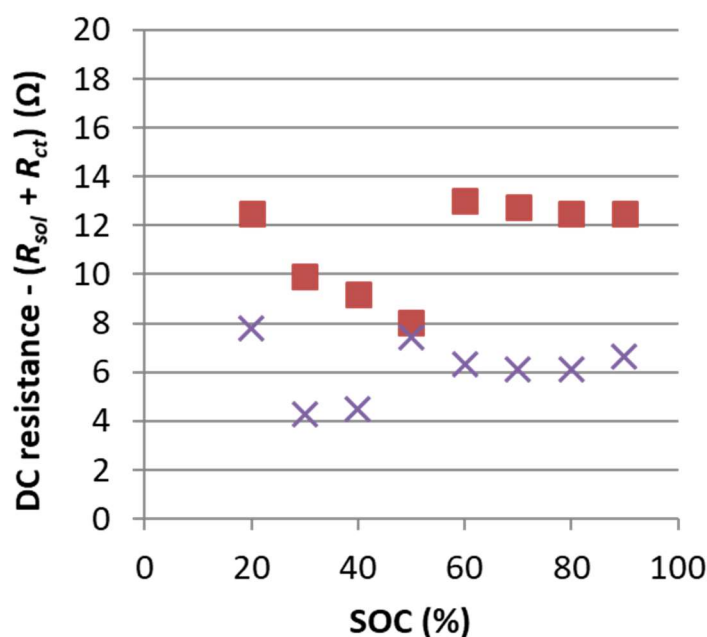


図 26 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ (■) および $LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O_4$ (×) の各 SOC における直流抵抗 - ($R_{sol} + R_{ct}$)

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad \text{式 12}$$

$$Z_{Re} = R_{sol} + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{式 13}$$

ここで、 R はガス定数、 T は絶対温度、 A は電極の有効面積、 n は電荷移動反応に関与する電子数、 F は Faraday 定数、 C は正極材料のバルク中の Li^+ イオン濃度、 σ は 1.0 Hz から 0.1 Hz までの低周波領域の角周波数 (ω) の平方根の逆数に対する Z_{Re} の線形フィッティングの

傾きに関連付けられた Warburg 係数である。 Z_{Re} と $\omega^{-1/2}$ の典型的な関係を図 27(a)に示す。MN と Fe05 電極は同サイズかつ単位面積当たりの正極活物質の量もほぼ同じように作製されていることと、また、両試料とも同じスピネル型結晶構造、理論電池容量、BET 表面積を有していることから、 T 、 A 、 n 、 C は定数である。 D_{Li^+} の値は、図 27(a)の傾きから得られる σ と $T=25^\circ\text{C}$ 、 A を正極活物質の全表面積、 $n=1$ 、 C を表 3 の合成材料のタップ密度と分子量との比とし、式 12 を用いて推定すると、SOC60%における D_{Li^+} は、MN では 1.2×10^{-15} cm^2/s 、Fe05 では 1.1×10^{-14} cm^2/s であった。この D_{Li^+} は先行文献[48]の値と一致している。式 12 から Li^+ 拡散係数を算出できるとすると、 σ は D_{Li^+} の逆数の指標として用いることができる。図 27 (b) は、各 SOC における σ の値を示している。SOC の増加に伴う σ の値の変化傾向は、直流抵抗と $R_{\text{sol}} + R_{\text{ct}}$ の差（図 26）と同様であり、いずれも SOC20%から 40%までは減少し、SOC40%から 50%または 60%までは増加し、60%から 90%までは一定である。これらの結果から、直流抵抗と $R_{\text{sol}} + R_{\text{ct}}$ の差は、 Li^+ イオン拡散抵抗を反映していると確認できた。以上の電気化学的測定結果から、Fe 置換による直流抵抗の低下は MN よりも Fe05 の方が Li^+ イオン拡散抵抗が小さいことに起因しているといえる。 Li^+ イオン拡散抵抗の違いは電池中の充電された正極活物質の結晶構造に関係していることが示唆される。

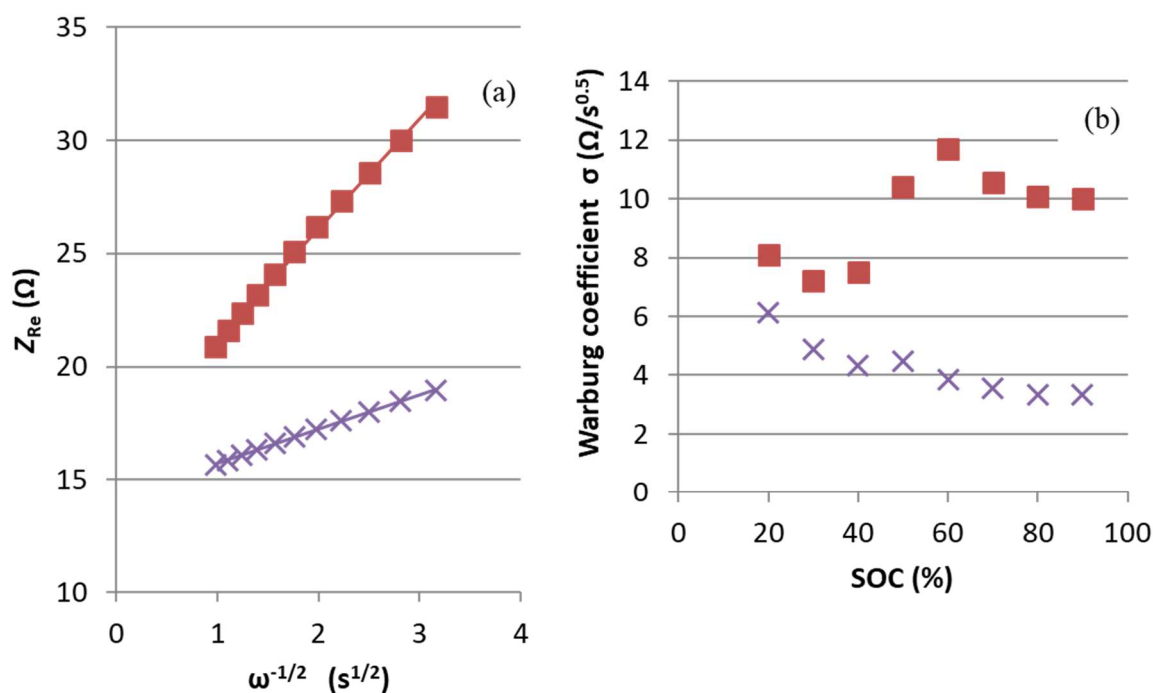


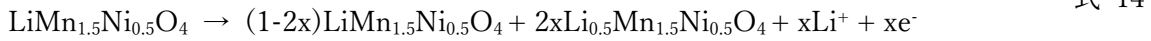
図 27 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (■) および $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ (×) の SOC60%における 1.0 Hz から 0.1 Hz までの低周波領域における Z_{Re} と $\omega^{-1/2}$ の関係(a)と、各 SOC における Warburg 係数 σ の関係(b)。

3.3. *in-situ* X 線回折および *ex-situ* 中性子回折による充電中の結晶構造変化の解析

抵抗値と結晶構造の関係を調べるために、充電過程での *in situ* XRD 測定を行った。図 28(a) は、各 SOC における MN の XRD パターンを示す。図 28(a)では、SOC0%の MN において 311 ピーク付近の角度領域が拡大されている。SOC0%では 36.2° に検出される 311 ピークは SOC10%ではわずかに高角度側へシフトし 36.3° に位置する。さらに SOC10%では 36.6° に新たなピークが検出された。SOC20~40%では 311 ピークは逆に強度が減少するのに対し、 36.6° ピークは強度が増加し、SOC50%ではこれがほぼ単一のピークとして検出される。この XRD プロファイルの変化から、MN は充電によって Li 保持相と Li 欠乏相が分離すると考えられる。すなわち $36.2\sim36.3^\circ$ のピークは $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ に帰属され、 36.6° のピークは $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ から Li が半分脱離した $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ に帰属される。Li 脱離によりピークが高角度側へシフトするのは、Li 脱離によるユニットセルの体積減少のためである。化学式で書

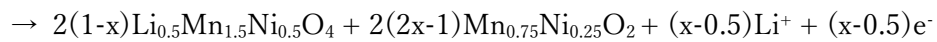
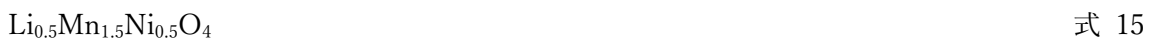
くと式 14 の通りで、このように充電によって Li 保持相と Li 脱離相に相分離する充電反応形式を二相反応と呼ぶ。

($x=0\sim0.5$)



SOC50~100%では 36.6° と 37.0° ピークの間で、SOC0~50%における 311° ピークと 36.6° ピークと同様の関係が確認されるため。式 15 のような $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ による二相反応が起きていると考えられる。

($x=0.5\sim1.0$)



$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ が充電によって上記のような結晶構造変化を示すことは Ariyoshi 等によって報告されており[43]、本研究において我々が合成した MN についても同様の反応で充電が進行することが確認できた。

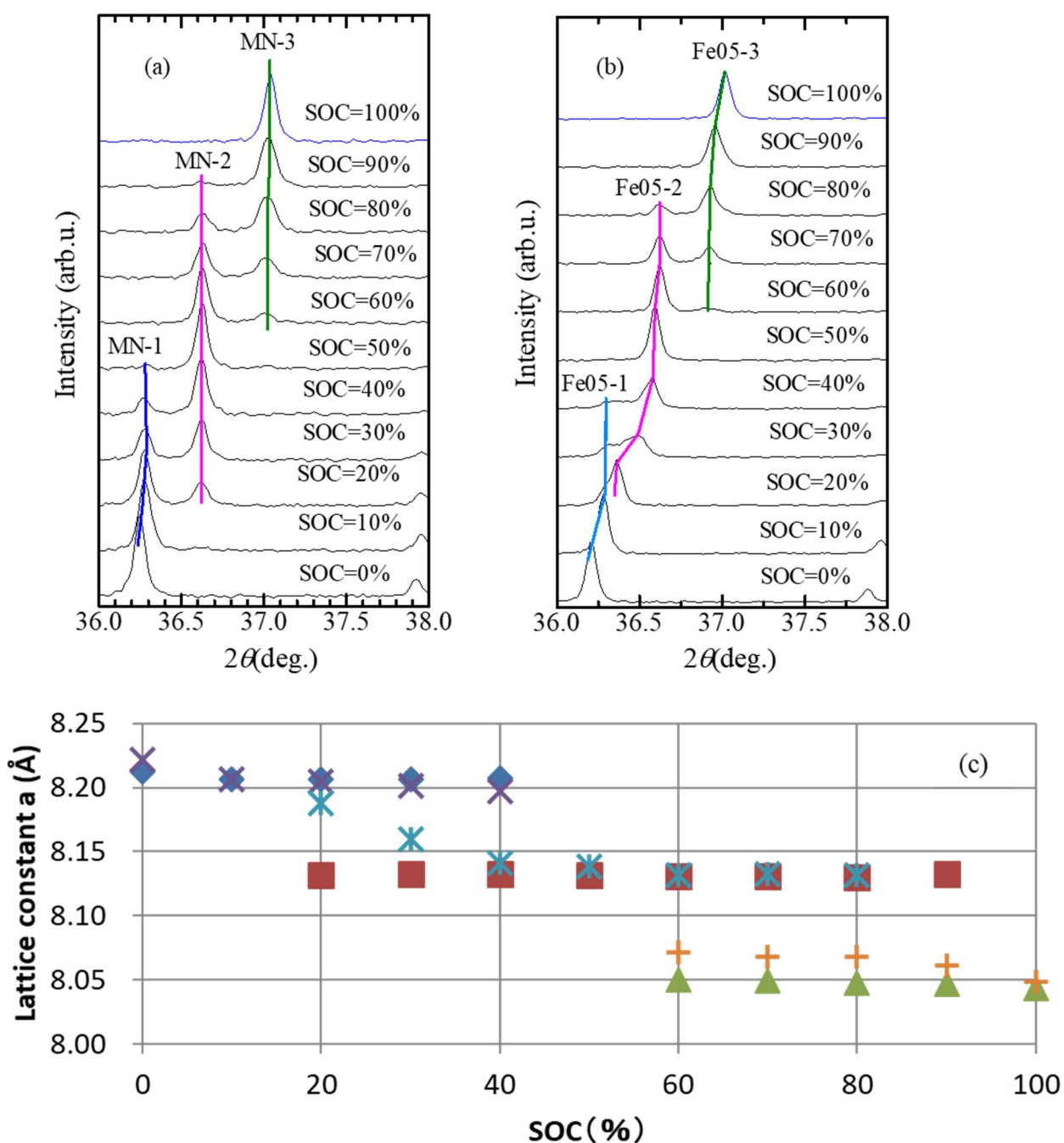
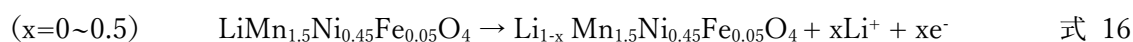


図 28 MN(a)と Fe05(b)の *in-situ* XRD パターンおよび SOC 毎の格子定数の推移(c)。(c)の中の青い菱形は MN-1, 赤□は MN-2, 緑△は MN-3。紫×は Fe05, 水色*は Fe05-2, オレンジ+は Fe05-3 を示す。

図 28(b) の XRD プロファイルの変化は、充電に伴う Fe05 の結晶構造変化を示している。MN の結晶構造変化と比較すると SOC0~50%に大きな違いがみられる。Fe05 の SOC0%に検出された 36.2° のピークは、SOC50%まで高角度側 (36.6°) へシフトした。このシフト中、

SOC20~40%では、ピーク形状が低角度側へ尾を引くように変形を示している。このことから、Fe05 の SOC0~50%の充電反応は MN のような二相反応ではなく、活物質粒子全体からほぼ均一に Li が脱離して徐々に格子定数が変化していると考えられる。以下の式 16 に示すとおりである。このような充電反応様式を単相反応と呼ぶ。



SOC20~40%の中間状態においてピーク強度が低角側にテーリングするのは、粒子内の Li 量の不均一性を反映していると考えられる。SOC0~50%とは異なり Fe05 の SOC50~100%では MN とほぼ同じ二相反応が確認される。

以上のような MN と Fe05 の充電中の結晶構造変化の違いを立方晶の格子定数の変化として図 28(c)にまとめた。格子定数は、311 ピークの 2θ 位置から計算したものであるため、格子定数の絶対値は正確ではない。しかし、格子定数は結晶構造の変化の傾向について十分に把握可能である。また Fe05 の SOC20~40%のブロード化したピークを解析するために、二相の格子定数の異なる立方晶を仮定した。MN と Fe05 に現れる三相の立方晶を格子定数が大きいものから順に-1, -2, -3 と枝番号をつけて呼称する。SOC 0%における MN-1 の格子定数は、Fe05-1 の格子定数よりも小さかった。この差は ND の結果と一致している。SOC10%における MN-1 と Fe05-1 の格子定数はほぼ同じである。この類似性は、両試料とも SOC10%以上では Mn^{3+} イオンが存在しないことを示している。この結果は、SOC 4.9%までに Mn^{3+} から Mn^{4+} イオンへの酸化が完了していることを示す充電プロファイル (図 23) と一致している。SOC50%から 60%の範囲で、MN-2 や Fe05-2 のような単相が生成するのは、これらの構造が熱力学的に安定なためと考えられる。MN と Fe05 は、SOC 60%から 80%の範囲では同様の二相反応を示すが、Fe05-3 の格子定数が MN-3 よりわずかに大きい点で異なる。SOC100%に至ると、Fe05 と MN の間の格子定数の差はほとんどなくなる。

Mn と Ni は原子番号が近いこと X 線散乱能の差が小さく、XRD から Mn, Ni の規則配列に関する情報を得ることは難しい。一方で MN と Ni の中性子散乱能力は異なるため、ND による構造解析では Mn, Ni の配置を知ることができるので、充電した MN、Fe05 電極の *ex situ* ND

実験を行った。図 29(a-d)は、充電過程における SOC0%、40%、80%での MN と Fe05 の ND 回折パターンを示している。図 29(a)の SOC 0%における MN の ND パターンは、図 13 の As-made と同様にスピネル相ピーク（無印）と規則配列相ピーク（+印）の 2 種類のピークを示している。図中 2.36 Å のスピネル相ピークは 222 反射に帰属されるピークであり、2.27 Å および 2.19 Å に見られる規則配列相ピークは 320、321 反射にそれぞれ帰属されるピークである。本研究に用いた電極は、いずれも SOC の調整のため 2 回の充放電をおこなっていることから、ND 測定されているため、充放電を経験しても $P4_332$ 相は消失せずに残存することがわかった。スピネル相ピークは Mn, Ni の規則配列構造があろうとなかろうと共通して現れるので、動作中の電池からの直接測定 (*in-situ*) か充電した電池から取り出した電極 (*ex-situ*) かの違いを除けば、*in-situ* XRD と同様の結果になるべきである。つまり SOC40%の 2.36 Å、2.34 Å のピークはそれぞれ *in-situ* XRD でいうところの MN-1, MN-2 に対応し、SOC40%の 2.36 Å、2.31 Å のピークは MN-2、MN-3 に対応したピークといえる。*in-situ* XRD と *ex-situ* ND の結果が類似していることは、動作中の電池正極材料の結晶構造は、電池を分解して取り出してもほぼ保たれていることを示す。MN の SOC0%で規則配列相ピークが見られる 2.1~2.3 Å の付近を拡大した図をみると、SOC40%では 2.25 Å と 2.16 Å にピークが観察される。これらのピークは、それぞれ 2.27 Å、2.19 Å にショルダーピークを持っている。また SOC80%では 2.25 Å と 2.22 Å および 2.16 Å および 2.15 Å に二組のダブルットピークが検出された。これらのピークを 2.27 Å と 2.19 Å のピークを MN-1 由来、2.25 Å と 2.16 Å のピークを MN-2 由来、2.22 Å と 2.15 Å を MN-3 由来の規則配列相ピークと解釈すると、規

則配列相もスピネル相と同様に二相反応型で充電が進行しているといえる。

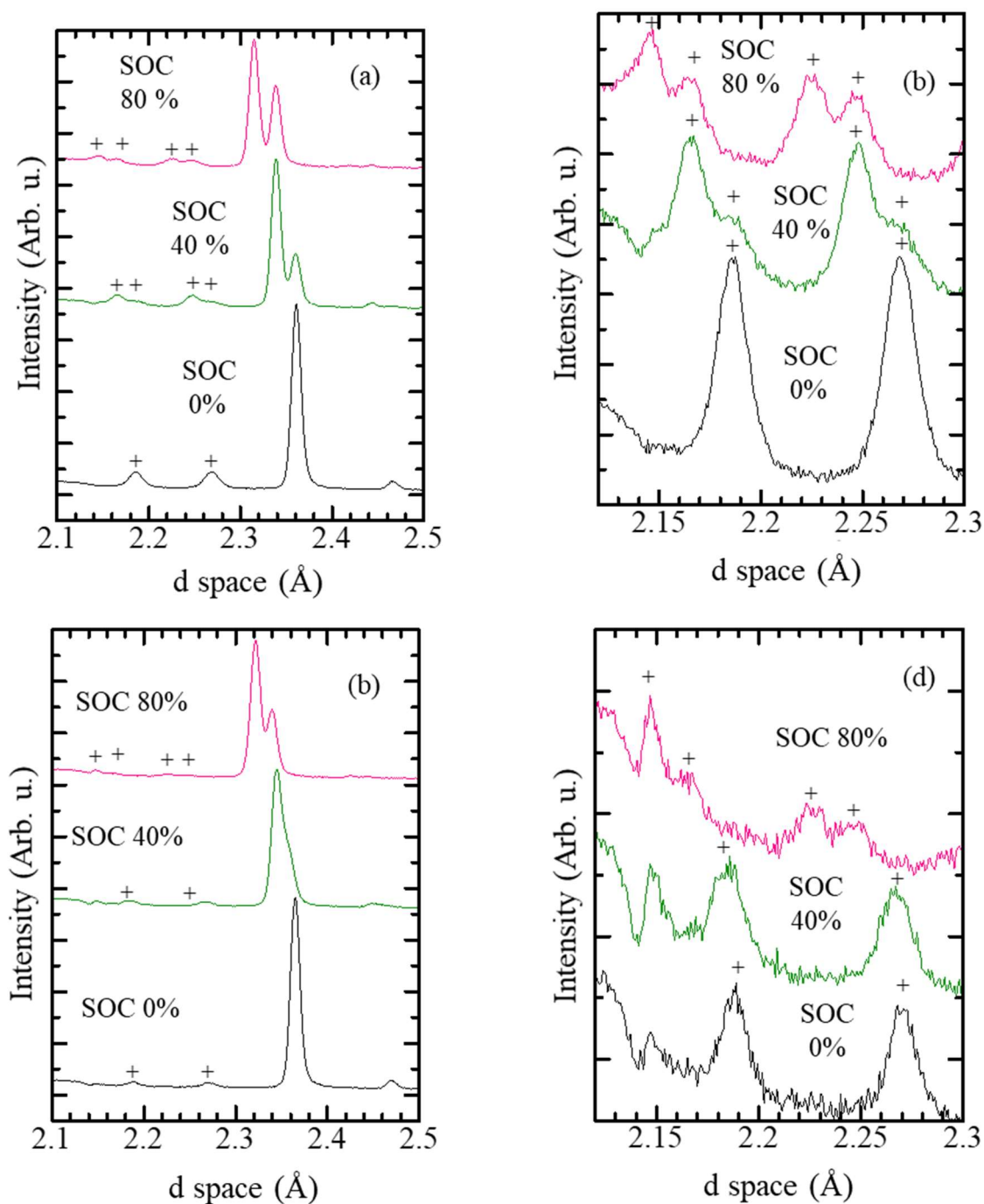


図 29 充電された $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (a), (b) and $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ (c), (d)電極の *ex-situ* ND パターン。+マークのあるピークは規則配列相に帰属され、マークの無いピークはスピネル相に帰属される。(b)および(d)はそれぞれ (a) および(c)の規則配列相のピーク周辺を拡大したもの。

図 29(b)に示す Fe05 の SOC0%においても、MN 同様にスピネル相ピーク (2.36 \AA) と規則配列相ピーク (2.27 \AA 、 2.19 \AA) が確認される。Fe05 では規則配列相のピーク強度が MN よりも小さい。これは as-made でも同様の傾向である。MN と同様に、*in-situ*XRD の結果との対応を踏まえて充電した Fe05 の ND パターンを解釈すると、SOC80%における 2.34 \AA および 2.32 \AA のダブルットピークはそれぞれ Fe05-2 および Fe05-3 に対応する。また、Fe05 の SOC40%に見られる 2.35 \AA のピークは SOC0%における 2.36 \AA ピークと SOC80%の Fe05-2 相に帰属される 2.34 \AA ピークの中間に位置することから、Fe05-1 相が Fe05-2 へ単相反応で連続的に変化する過程の結晶構造に該当するピークといえる。このピークは高 d 値側にテールリングを有しており、この点でも *in-situ*XRD の結果と一致している。一方で Fe05 の ND パターンで規則配列相ピークが見られる $2.1\sim 2.3\text{ \AA}$ の付近を拡大した図 29(d)をみると、SOC0%と 40%ではピーク位置にほとんど変化がなく、SOC80%では Fe05-2 および Fe05-3 の規則配列相に帰属され则认为られる 2.25 \AA および 2.22 \AA のピークがそれぞれに検出された。MN との比較から SOC80%の 2.17 \AA のピークも Fe05-2 に帰属されるが、対となる 2.15 \AA の Fe05-3 ピークは、すべての SOC において共通して見られるピーク強度(正極活物質ではなく電極中の他部材(黒鉛や PVDF)などに由来するピークと考えられる)と重なっているため明確に見ることはできない。SOC40%のスピネル相ピークでは、SOC0%のピーク位置の低 d 値へのシフトがあったにも関わらず、規則配列相のピークの位置や形状に大きな変化が見られない。このことから、Fe05 の SOC 前半では規則配列相中の Li イオンよりもスピネル相の Li^+ イオンのほうが先行して移動すると考えられる。

3.4.抵抗と結晶構造の関係の考察

ここまでの電池評価と結晶構造解析の結果を関連付けて抵抗低減の原因を考察する。結晶構造において Fe05 が MN に比べて特徴的なのは① 規則配列相の量が少ない。②SOC 前半において充電過程が単相反応。このいずれかが抵抗低減の原因と考えられる。MN と Fe05 の間で抵抗に差があるのは SOC50%を除いて SOC のほぼ全域である。しかし SOC 後半における充電過

程では、双方ともに二相反応であり、ほとんど差が見られない。このことから単相反応は FeO5 が低抵抗な要因でないといえる。残る可能性である規則配列相については、ED の結果から充電過程で消失するという報告もあったが、本研究で得た *ex-situ* ND 測定においては充電過程でも規則配列相は残存していた。このことから規則配列相は広い SOC の範囲で抵抗の原因となると考えられる。Fe 置換により電池抵抗が減少するのは、材料の Mn, Ni 規則配列相量を減少させるからだと考えられる。

Fe 置換による規則配列相が減少する理由を明らかにするために、第一原理計算による検証を行った。もし格子エネルギーによる安定化の寄与がなければ、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の Ni と Mn 原子はランダムに TM サイトを占有し、系のエントロピーを増大させると予想される。そのため、規則配列相のエネルギーは、スピネル相のエネルギーよりも必然的に低くなる。 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のユニットセルには 16 個の遷移金属サイトが存在し、そのうち 12 個を Mn, 4 個を Ni が占有する方法は、規則配列相と同じ構造を含めて 18 通りある。以後、規則配列相以外の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を Ni 配置異性体と呼び、それぞれの Ni 配置に従って Iso. 1~17 と呼称する。これらの構造の最適化計算を行い、結晶のエネルギーを算出した結果を図 30 にまとめた。全ての Ni 配置異性体よりも規則配列相はエネルギーが低く、Ni, Mn の規則配列はエネルギーの利得によって形成されるという予想が裏付けられた。この結果から Fe 置換がスピネル相を安定化すること、Fe 置換された構造では規則配列相よりもエネルギーが低い Ni 配置異性体が存在するということが予想される。

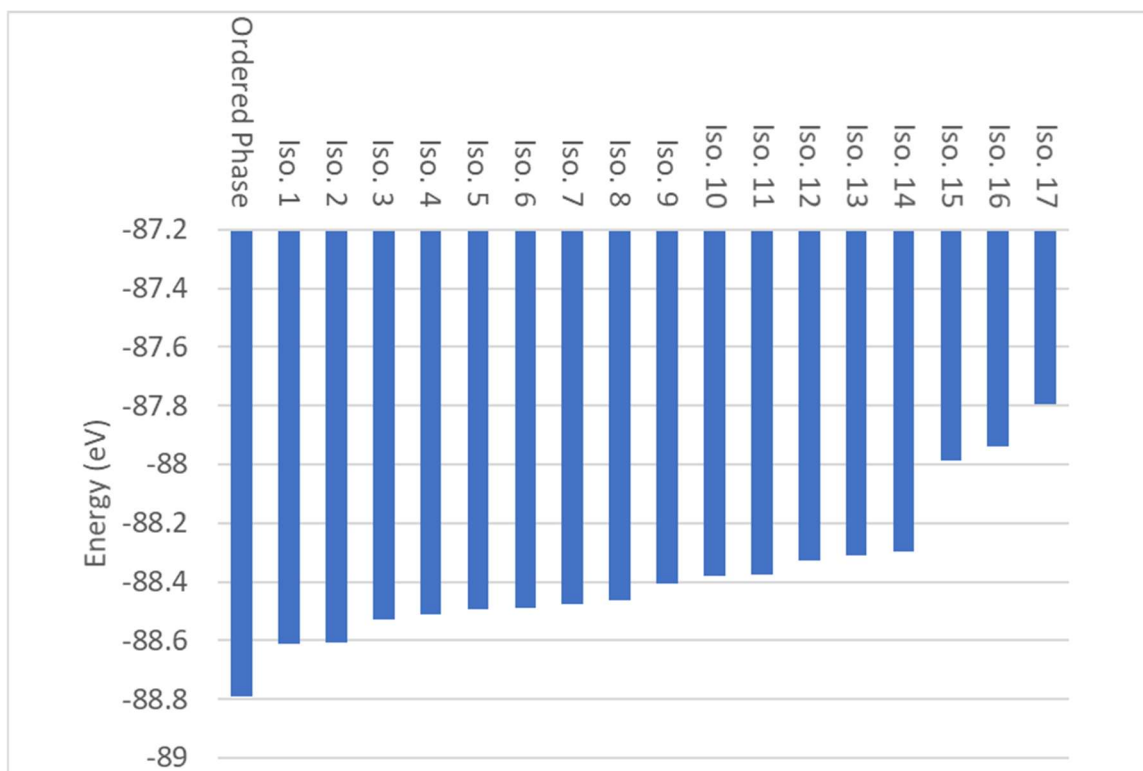


図 30 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の Ni 配置による構造最適化時のエネルギー

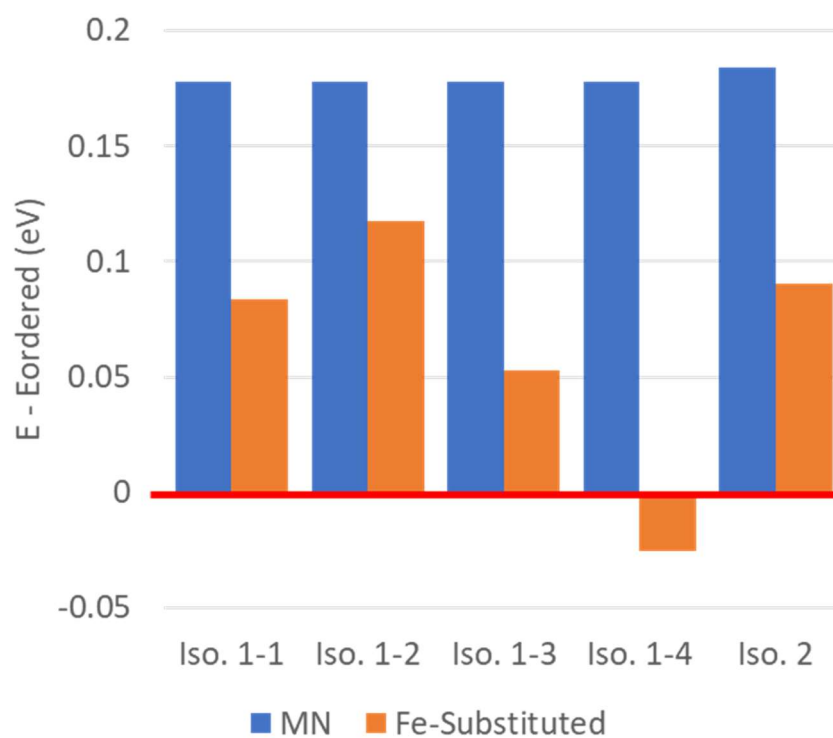


図 31 $\text{Li}_8\text{Mn}_{12}\text{Ni}_4\text{O}_{32}$ (青) とその Fe 置換材料 $\text{Li}_8\text{Mn}_{12}\text{Ni}_3\text{FeO}_{32}$ (オレンジ) の規則配列相と Iso. 1 と Iso. 1-2 のエネルギー差。縦軸の E は横軸のラベルの構造の構造最適化後のエネルギー

であり、 E_{ordered} は規則配列相の構造最適化後のエネルギーを示す。

実際に $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ユニットセルの 4 個の Ni の内の 1 個を Fe に置換した構造モデルを作製した。すべての Ni 配置異性体について構造モデルを作製すると、非常に多くの組合せを計算することになるので、Fe 置換前の構造で Ni 配置異性体とのエネルギー差が少ない Iso. 1 および Iso. 2 を代表的に選択した。計算結果を図 31 に示す。規則配列相では 1 通り、Iso. 1 では 4 通り、Iso. 2 では 1 通りの構造が作製可能である。それぞれを計算すると、Iso. 1 の構造の一つで規則配列相よりもエネルギーがわずかに低い構造が見つかった。このことは $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ には存在した規則配列相のエネルギー的な安定性が Fe 置換によって失われることを示しており、Fe05 の規則配列相の量が MN よりも少ない理由と言える。

4. サイクル特性向上効果の解明

4.1. 電気化学的手法を用いたサイクル劣化メカニズムの解明

序論で述べた通り、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の課題として、充放電サイクルの繰り返しによって充放電容量が低下することがあげられる。Fe 置換は抵抗低減だけでなく、サイクル特性の向上にも効果があることが知られている。本項目ではそのメカニズムについて電気化学的手法にて解析を試みる。

図 32 に、MN/グラファイトと Fe05/グラファイトのフルセルのサイクル試験における容量変化を示す。両フルセルの第 1 回放電容量は 116 mAh/g でほぼ同じであるが、Fe05 フルセルは、200 サイクル以上のサイクル試験全域において MN フルセルよりも高い容量を保持している。この結果は、これはハーフセルを用いた過去の報告のサイクル試験結果とよく一致しており、Fe 置換によるサイクル特性の向上を示すものである。

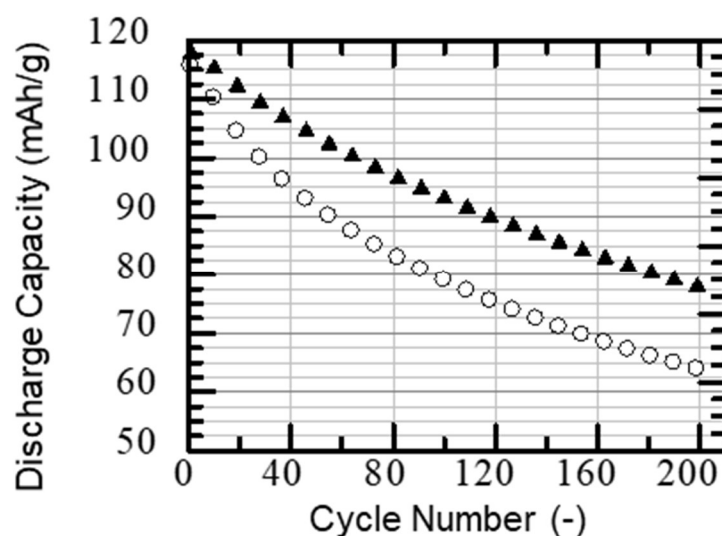


図 32 MN/C フルセル(○)と Fe05/C フルセル (△) の 60°C サイクル試験中の放電容量の推移

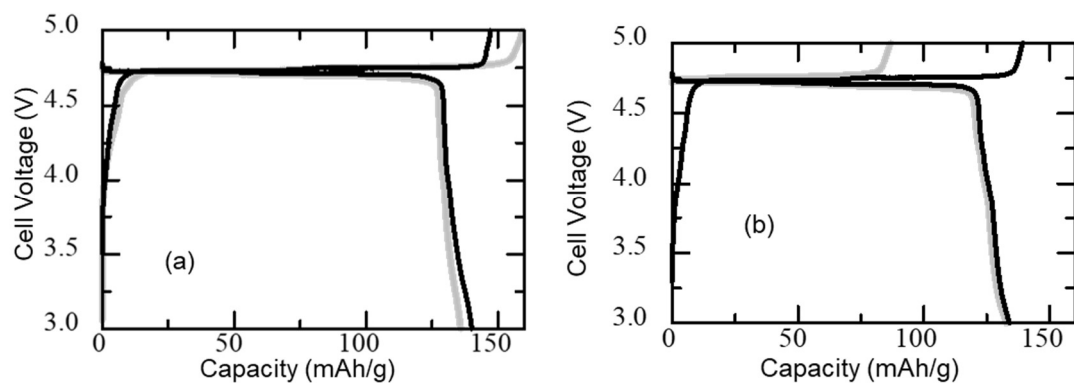


図 33 MN/Li ハーフセルの充放電曲線。オリジナル(a), 再組立て(b)。灰色の線は 1st 充放電、黒線は 2nd 充放電を示す。

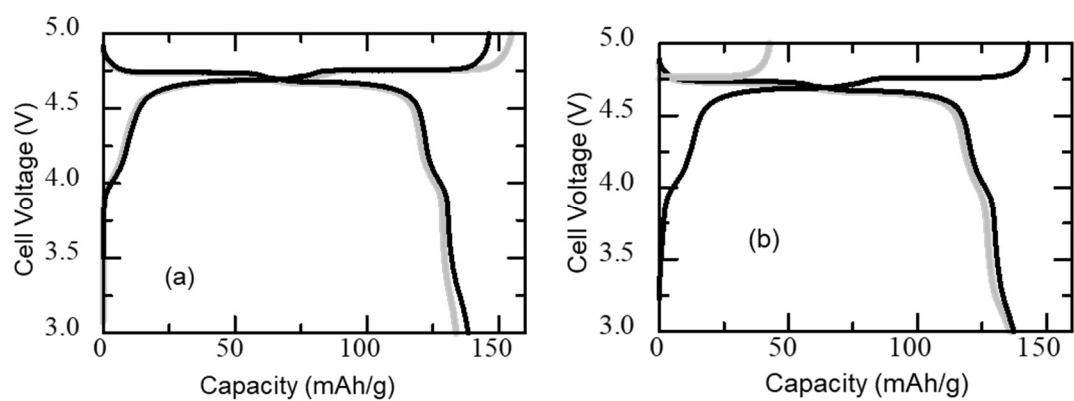


図 34 FeO5/Li ハーフセルの充放電曲線。オリジナル(a), 再組立て(b)。灰色の線は 1st 充放電、黒線は 2nd 充放電を示す。

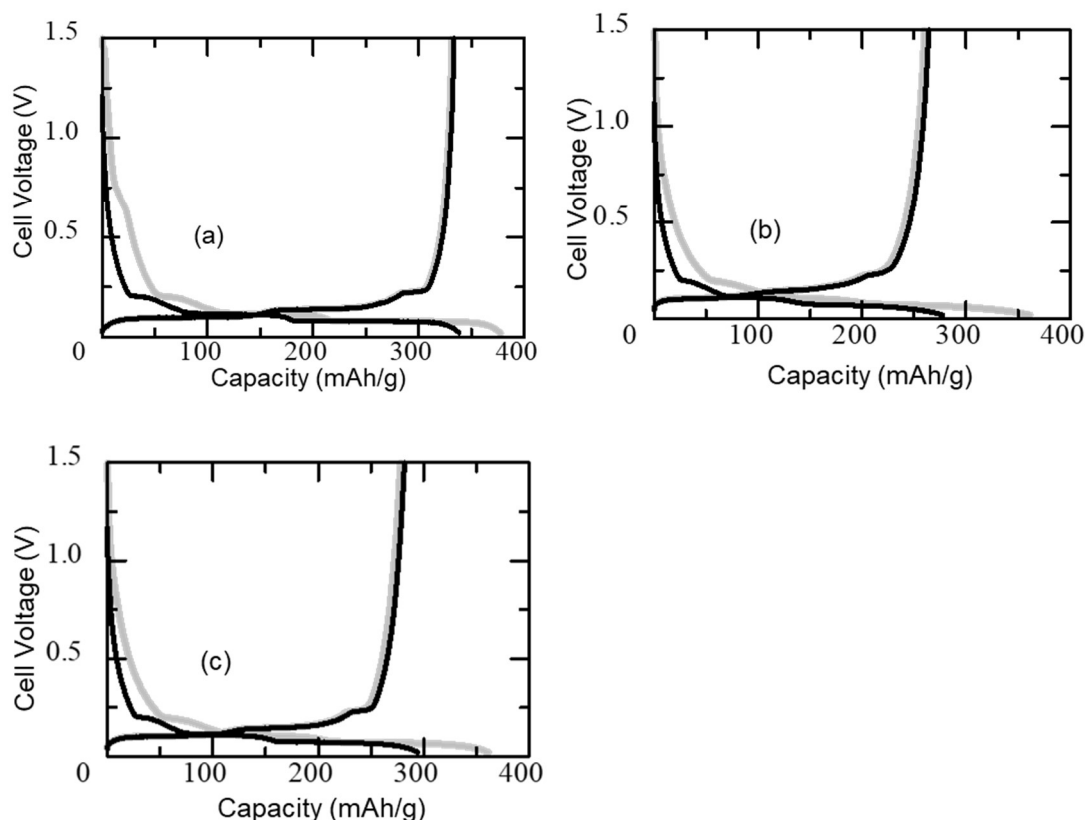


図 35 黒鉛/Li ハーフセルの充放電曲線。オリジナル(a)と MN-C(b)または Fe05-C(c)を用いた再組立て。灰色の線は 1st 充放電、黒線は 2nd 充放電を示す。

この試験におけるサイクル容量の劣化は電池内のどの部位で起こったのか確認するために、サイクル試験後に放電したフルセルから取り出した正極と負極を用いて作製したハーフセルの充放電試験を実施した。図 33(b)と図 34(b)に再組立した MN/Li と Fe05/Li ハーフセルの充放電曲線と、図 33(a)と図 34(a)比較のためのサイクル試験前電極を用いた MN/Li ハーフセルと Fe05/Li ハーフセルの充放電曲線を示す。再組立てハーフセルはいずれも 4.7 V と開回路電圧が高く、初回の充電容量 (100 mAh/g 以下) は元のハーフセルに比べて低くなっている。この結果は、サイクル試験における最後の放電後の正極中の MN および Fe05 には、合成直後の状態よりも Li^+ イオンの含有量が少ないことを意味している。初回放電後、再構成ハーフセルの容量は大幅に増加し、オリジナルハーフセルとほぼ同じ値にまで回復する。オリジナルハーフセルから再構成ハーフセルへの容量低下は Fe05 よりも MN の方がわずかに大きい、その差はサイクリング中のフルセルの容量低下を説明するには小さすぎる。この容量回復の理由は、

フルセルにおける充放電で正極から負極に移動可能な Li イオンの量は正極活物質の Li イオンの量にほぼ等しいが、ハーフセル中では金属リチウム負極由来の過剰の Li が移動可能なためである。すなわち、充放電によって移動可能な Li^+ イオンが存在さえすれば、サイクル前と同等の容量を発現する。これは、MN および Fe05 の Li イオンのインターカレーション／デインターカレーション能力は、充放電サイクル中であっても大きく劣化はしないということを示しており、サイクル試験の最後の放電で正極に移動しなかった Li^+ イオンはフルセル中の正極以外のどこかにトラップされ不活性化されている可能性が高いと考えられる。

次に、サイクル後回収した黒鉛負極の再組立てハーフセル評価について述べる。以下、フルセル中で MN 電極と対になって黒鉛負極を MN-C、Fe05 と対であった黒鉛負極を Fe05-C と呼称する。黒鉛電極はフルセルでは負極であるが、ハーフセルでは正極になるため充放電という言葉は混乱のもとである。そのため黒鉛ハーフセルに限っては、充電、放電という言葉は使用せず、Li 脱離反応、Li 挿入反応とそれぞれに呼称する。図 36 に回収された黒鉛負極は、青、紫、金色に着色しており、元の負極の黒色とは異なっていた。これは充電された黒鉛はその充電度に応じて黒⇒青⇒紫⇒金色の順に色変するので、放電後の負極に Li イオンが残留していることを示している[49]。



図 36 サイクル後に回収した黒鉛電極

負極に残留している Li イオンは、再構成された正極ハーフセルの初回充電容量が示唆するトラップされた不活性化 Li イオンに対応しているように思える。黒鉛のオリジナルハーフセルの

Li 挿入・脱離反応曲線である図 35(a)と、再組立てハーフセルの図 35(b-c)を比較すると明らかに、再組立てハーフセルの Li 挿入・脱離反応容量は、元の黒鉛ハーフセルよりも明らかに低い。ここで初回の Li 挿入容量を無視するのは、電圧範囲 1.0~0.5 V の範囲で起こる Solid Electrolyte Interface (SEI)の生成に起因する容量を無視するためである。再組立された Fe05-C ハーフセルは、MN-C ハーフセルよりも高い容量を示した。これらの容量の大きさの順序は、サイクル試験で観察された容量維持率とよく一致している。黒鉛容量の低下がサイクル中の移動可能な=活性な Li⁺イオンリチウムイオンの損失と関連しているという仮説に基づけば、サイクリング試験での容量保持率は再組立ハーフセルの容量から計算で再現されるはずである。

表 7 各電極のハーフセルの容量

Sample	Original				Reassembled			
	1st		2nd		1st		2nd	
	Charge	Discharge	Charge	Discharge	Charge	Discharge	Charge	Discharge
	mAh/g							
STD	160	135	147	140	87	132	137	132
Fe05	156	134	146	138	47	132	141	136
Graphite ^a	332	377	334	339	-	-	-	-
STD-C ^a	-	-	-	-	248	351	252	266
Fe05-C ^a	-	-	-	-	269	344	272	284

a : The capacity evaluation was performed in order of discharge to charge

表 8 フルセルによる 60°C サイクル試験の結果およびシミュレーション

Sample	Discharge capacity				Capacity retention		Amount of transition metal in the cycled graphite anode		
	Measured		Calculated		Measured	Calculated			
	1st	200th	1st	200th			Mn	Ni	Fe
	mAh/g				%		μg		
STD	116	62	119	65	53	55	470	120	3
Fe05	114	77	118	78	68	67	200	62	13

表 7 に上記ハーフセルによる電池評価の結果をまとめた。また表 8 にはフルセルによるサイクル試験の結果と、ハーフセルの結果から計算により求めたサイクル試験の結果についてまとめた。第 1 サイクルにおける放電容量は、黒鉛陽極上の SEI 形成が、正極活物質から脱インターカレートされた Li イオンを消費するという仮定に基づいて、式 17 で表すことができる。

$$D_1^F = C_2^{CH} - (D_1^{GH} - D_2^{GH}) \times \frac{M_G}{M_{CAM}} \quad \text{式 17}$$

C と D はそれぞれ充電容量と放電容量を表す。上付き文字、下付き文字はそれぞれセルタイプ、サイクル数を示す。上付き文字の F、CH、GH はそれぞれフルセル、正極活物質ハーフセル、黒鉛ハーフセルを示す。 M_g および M_{cam} は、フルセルの電極中の黒鉛および正極活物質の質量である。したがって、式 7 を用いて計算したフルセルの初回放電容量 D_1^F は MN では 119 mAh/g、Fe05 では 118 mAh/g であった。これらの計算値は、MN の場合は 116 mAh/g、Fe05 の場合は 114 mAh/g であり、フルセルの実際の 1 サイクル目の放電容量とよく一致している。同様に、200 サイクル後のフルセルの放電容量は、式 18 で求められる。

$$D_{200}^F = C_2^{CH} - (D_1^{GH} - D_2^{RGH}) \times \frac{M_G}{M_{CAM}} \quad \text{式 18}$$

上付きの RGH は再構成したグラファイトハーフセルを示す。計算によって求めた 200 サイクル後の放電容量 D_{200}^F の値は、MN で 65 mAh/g、Fe05 で 77 mAh/g である。したがって、計算される容量維持率も、 (D_{200}^F/D_1^F) は、MN で 55%、Fe05 で 67% であり、実験値とほぼ同じで

ある。この一致は、計算の仮定である、「MN 及び Fe05 を用いて作製したフルセルの充放電サイクル時の容量低下は、グラファイト負極にトラップされた Li イオンが不活性化することによって引き起こされる」という仮説を支持するものである。

ここまでの結果でサイクルによる放電容量の低下は黒鉛電極の容量の低下によることがわかった。一方、MN 電極より Fe05 電極を用いたほうがサイクル特性が向上するということは、正極活物質の違いによって、グラファイト負極での Li トラップ量が影響されるということである。この結果は正極活物質の成分が黒鉛負極と接触する可能性を示している。表 8 に、ICP によるサイクル試験後の黒鉛負極中の Mn, Ni, Fe の量を示す。検出された Mn、Ni、Fe は正極から電解液中に溶解し、負極上に析出したものである。したがって、本論文では以下、サイクル試験後の黒鉛負極中の Mn, Ni, Fe の量のことを TM 溶出量と呼ぶことにする。MN-C におけるこれらの金属の溶出量の総和は、Fe05-C よりも多い。Fe を含まない MN の負極である MN-C にも少量の Fe が検出されているのは正極活物質以外の物質からの汚染によるものである。そのため、この分析方法で検出される Fe 溶出量は正極由来のものよりも高くなっている。Fe05-C の Fe 量を MN-C の Fe 量で相殺すると、サイクルアノード中の検出金属のモル比は、正極活物質のモル比とほぼ同じである。このことから、正極活物質からの金属の溶出は、金属種に選択的なものではないことがわかる。これは、式 5 で表される化学式と一致する。Komaba らは、電解質に添加した Mn^{2+} イオンが Mn 金属に還元され、黒鉛陽極上に析出し、Mn 金属の触媒能力により、黒鉛陽極上に高抵抗の有機層の形成が促進されることを報告している[50]。

表 9 XPS による黒鉛電極の表面化学組成の半定量分析

Sample	Li	C	O	F	P	Mn	Ni
	at%						
STD-C	18	29	42	5	5	1	<1
Fe05-C	19	32	36	8	4	1	<1
As-made graphite anode	ND ^a	75	2	23	ND	ND	ND

a:Non-Detected

表面選択的な分析手法である XPS を用いて、サイクル後の黒鉛電極の表面を調査した。表 9 に、XPS で得られた作製直後の黒鉛電極とサイクル後黒鉛電極の化学組成の半定量値を示す。サイクル後、黒鉛電極では Mn と Ni が検出されたが、作製直後の黒鉛電極では検出されなかった。このことから、黒鉛電極に Mn と Ni が析出していることが確認された。化学分析では検出された Fe は、XPS では検出されなかった。これは、Mn, Ni よりも量が少ないため検出下限を下回ったためと解釈できる。図 37(a)に、As-made 黒鉛電極の C1s スペクトルを示す。284.5 eV および 285.7-286.6 eV のピークは、それぞれ、黒鉛や PVDF バインダーなどの負極成分中の C-C 結合および (-CH₂-CHF-)n 結合を示している。一方、サイクル後の負極の C1s スペクトルは、286.0 eV および 288-289 eV に大きなショルダーピークを示している。これは、それぞれ C-O 結合と C=O または O-C=O 結合に起因するものである[51]。カルボニル化合物やエステル化合物は、電解質溶媒の分解によって生成する典型的な有機物質である[52]。このように、これらの XPS の結果は、形成された SEI に関する多くの情報を明らかにしている。図 37(b)に示すように、サイクル後黒鉛電極の O1s スペクトルの 531.4 eV のピークは、C=O と C-O が結合した有機化合物の存在を示しており、C1 スペクトルと一致している。また、半定量的な酸素含有量の値は、サイクル後黒鉛電極の方が as-made 黒鉛電極よりも高くなっている。したがって、この酸素含有量はその下にある黒鉛電極表面の影響を受けない SEI 層中の有機化合物の量を示す指標と考えることができる。図 37 (c) に示す F 1s スペクトルには 685.0 eV と 686.5 eV にピークがある。前者は電解質中の LiPF₆の分解に由来する LiF に起因するものであり、後

者は残留 LiPF に起因するものである。LiF は典型的な無機 SEI 成分である。LiF のピーク強度を比較すると、Fe05-C の SEI は MN-C の SEI よりも多くの LiF を含んでいることがわかった。これらのピークの位置は、PVDF バインダーに起因する 686.9-689.1eV にピークを示す as-made 負極のスペクトルとは異なるため、MN-C と Fe05-C の半定量値の差は、それぞれの SEI 層に含まれる無機化合物の量の違いを示す指標として扱うことができる。まとめると、MN-C の SEI は Fe05-C に比べて有機成分の含有量が多く、無機成分の含有量が少ないことがわかった。このことは、黒鉛電極上の Mn 金属が電解質中の有機溶媒の分解を触媒することを報告した Komaba らの報告とよく一致している [50]。Li イオンは、高抵抗で有機物を多く含む SEI 層に囲まれたグラファイト粒子に捕捉されている。Fe 置換により、正極活物質から電解液中への Mn^{2+} イオンの溶出が減少することで、サイクル耐久性が向上することが確認された。

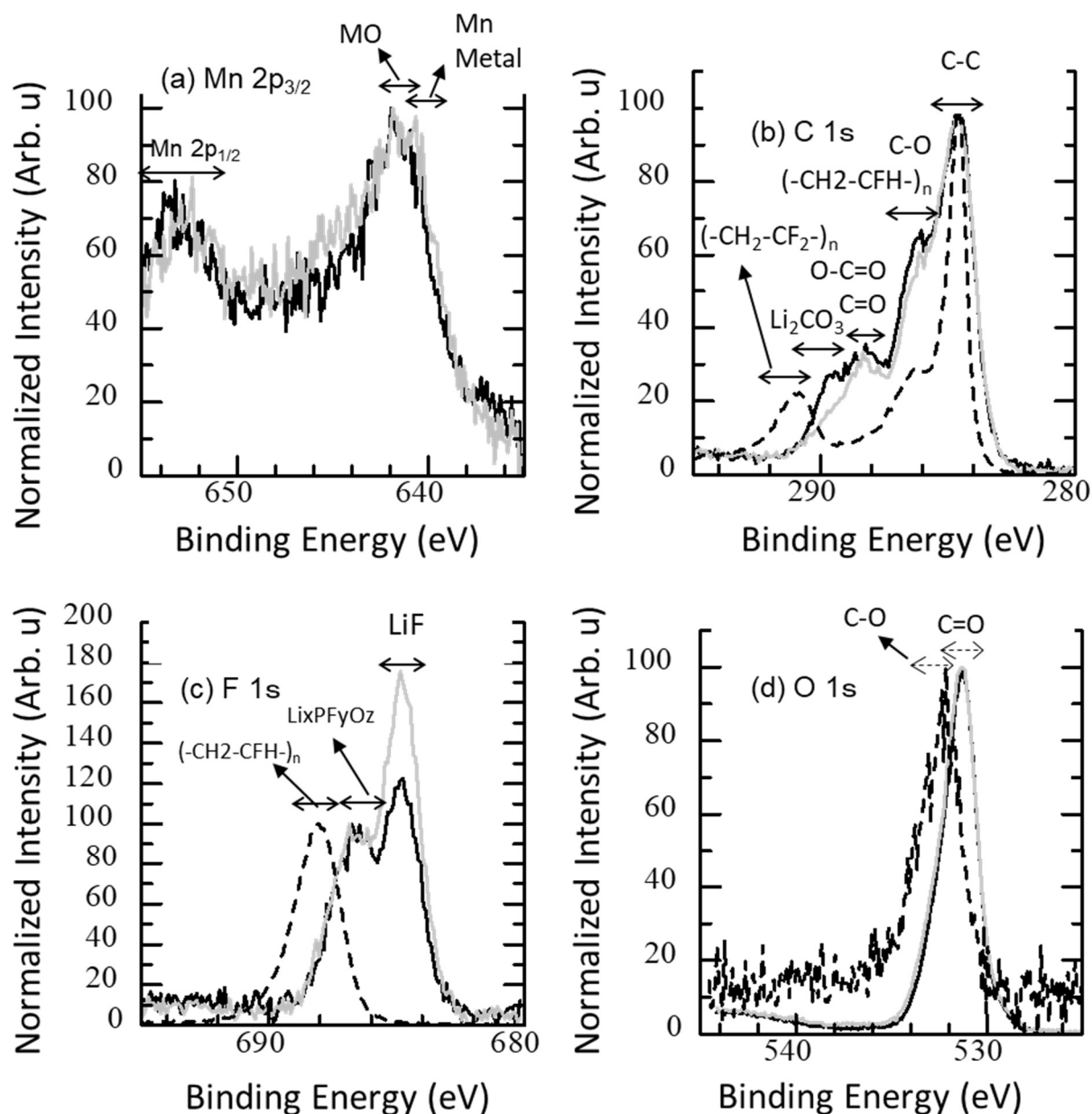


図 37 黒鉛電極の XPS スペクトル。Mn 2p_{3/2}, C 1s, F 1s, O 1s。破線は作製直後の黒鉛電極、黒実線は MN-C、灰色実線は Fe05-C。

4.2. X線吸収および軟X線発光による充電中の電子状態の解析

LiMn₂O₄ の過去の研究では、式 4 の Mn の価数変化の観点から、式 19 の Mn の溶解は不均化反応によって駆動されると理解されてきた。



式 19

したがって、式 19 は、正極活物質中に Mn^{3+} イオンが多くあるほど、より多くの Mn が溶解することを示している。しかし、過去の XAFS やメスバウアー測定などの報告が示す MN と Fe05 の遷移金属の形式価数は、それぞれ初期状態においては $\text{LiMn(IV)}_{1.5}\text{Ni(II)}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{LiMn(IV)}_{1.45}\text{Mn(III)}_{0.05}\text{Fe(III)}_{0.05}\text{Ni(II)}_{0.45}\text{O}_4$ と推測され、充放電に必要な酸化還元には $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ を主に一部 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ が利用されると考えられている。これは一見すると、充放電過程を通して Mn^{4+} のみが存在し Mn^{3+} イオンを含まない MN では Mn 溶出は起こらないように思えるが、実際には MN の方が Fe05 よりも Mn 溶出量が高く、サイクル耐久性が低いという矛盾が生じている。また、MN では充電過程において $\text{Ni}^{2+}\sim\text{Ni}^{4+}$ の間の値をとるため、式 19 のアナロジーにより Ni が選択的に溶出すると考えられる。しかし、実際の溶出においては元素選択性はなく、これもまた実験事実と合致しない。このような矛盾の原因としては①形式価数による Mn^{3+} 量の推定が不適当、②式 19 の不均化反応モデルが正しくないといったことが考えられる。ここではまず①形式価数による Mn^{3+} 量の推定について検証を行う。

形式電荷という考え方は構成元素のすべてが完全にイオン化していることを前提としている。しかしながら固体中においては、価電子は混成軌道を形成して原子同士の結合に寄与していると考えられる。物質中の Mn, Ni は酸素八面体の中心に位置していることから、Mn, Ni の 3d 軌道と酸素 2p は混成軌道を形成し、共有結合性により完全なイオン化は起こっていないと考えられる。図 38(a) は、バンドギャップ領域の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の DOS を示したものである。図 38 では最高占有状態のエネルギーが 0 eV に設定されている。図 38(a) で見られる最高占有状態付近の O-2p 軌道と TM-3d 軌道の Partial Density Of States (PDOS) の構造には類似点が見られることから、これらの軌道は混成状態にあるという考察が支持される。

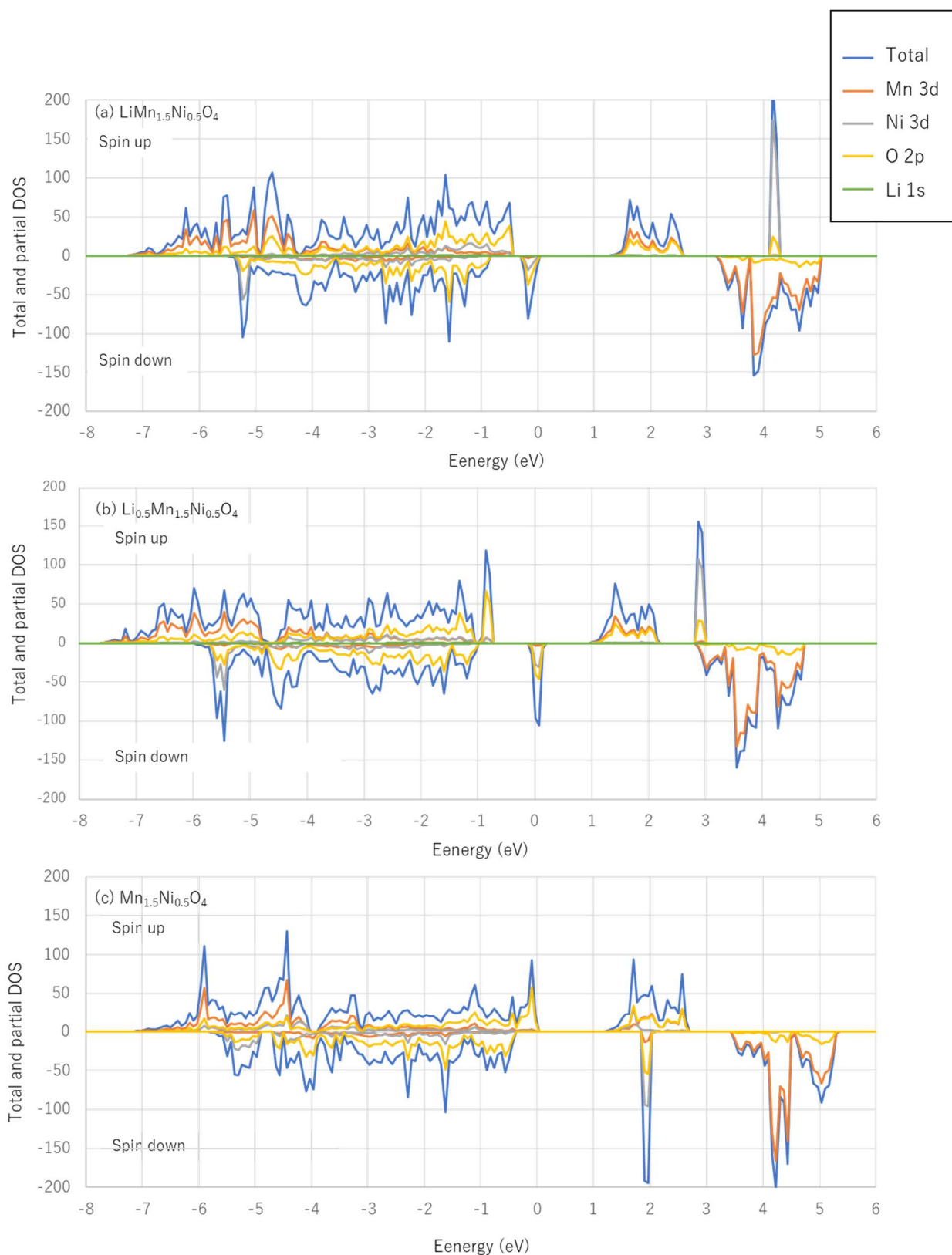


図 38 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (a)と $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (b)と $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (c)の Total DOS と Partial DOS。最高占有エネルギー準位が 0 eV に設定されている。青線が Total、オレンジ線が Mn 3d、灰色線が Ni 3d、黄色線が O 2p、緑線が Li 1s をそれぞれ示す。

図 38(b-d)にさらに、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の DOS を示す。これらの物質は *in-situ* XRD で確認した MN-2 と MN-3 にそれぞれ対応する。ただし、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ については構造モデルを作製するにあたり、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のユニットセル中の 8 個の Li サイトの内、4 個を空孔とする際に 6 通りの組合せが存在する。今回 DOS 計算に用いた結晶構造モデルでは、構造緩和したときに立方晶構造を維持し、XRD の結果と矛盾しないものを選択した。これらの物質の DOS を比較することによって、充電の進行に伴う電子状態変化を検証する。図 38(a)の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の DOS の -0.4~0 eV の範囲にある最高占有準位を含む状態は、主に O-2p 軌道と Ni-3d 軌道の混成軌道で構成されている。図 38(a)に見られる $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の最高占有状態は -0.2~0.2 eV に構造を持つピークの中にあり、やはり O-2p 軌道と Ni-3d 軌道を主成分とする。 $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の最高占有準位は O 2p 軌道が主成分としたピークの麓に存在する。この O2p 軌道を主成分とするピークの形状は、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の DOS の -0.4 eV 以下や、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の -0.75 eV 以下の構造に類似している。このように、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の順に最高占有状態の構成軌道の推移をみると、充電によって移動する電子は O-2p 軌道と Ni-3d 軌道の混成軌道に帰属される電子と考えられる。

Terada らや Rana らは XANES の K 吸収端のケミカルシフトから、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の充電において Ni の価電子が充放電に寄与していると報告しており、上記の DOS からの考察と一致している [53, 54]。しかし、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ において酸素が充放電に寄与しているという報告は少なく、図 39 に見られる Okumura らによる XAFS の O-K 吸収端において、充電に伴い低エネルギー側のスペクトルの構造がわずかな変化する点にその兆候が伺える [26]。図 39 は x の低下に伴い充電が進行する。また x=1 超のスペクトルは過放電による Li 過剰挿入構造に対応するスペクトルなのでここでは議論の対象としない。O-K 吸収端は O1s→O2p の電子遷移に帰属される。 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (x=1) の O-K 吸収端には 529.5 eV (図 39 a) と 531.9 eV (図 39b) にピークがある。充電の進行(x の減少)に伴い 531.9 eV のピークは強度が低下し、528.5 eV (図 39c) 付近にピーク強度が現れる。この変化は充電に伴い O-2p 軌道に低エネルギーの電子非占有状態増加して

いることを示しており、充電によって O-2p 軌道から電子が引き出されていることに対応する。

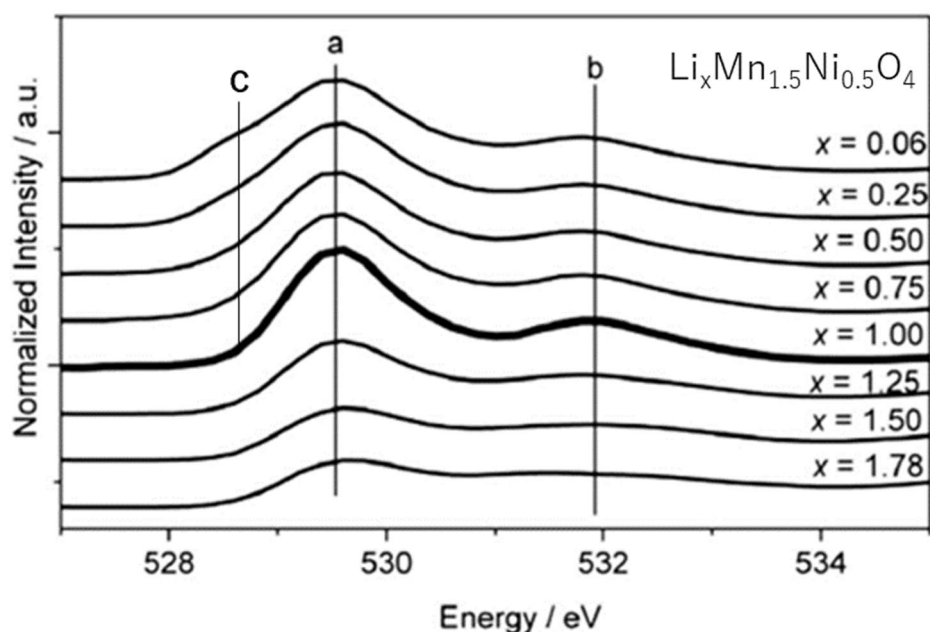


図 39 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の O-K 端 XANES。Okumura 等の報告より引用[26]。c ピークは本論文にて追記。

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の酸素が充電に寄与することが明らかになれば、遷移金属元素と酸素の共有結合性が間接的に確認され、Mn が完全にイオン化した場合の Mn^{4+} よりも実際の価数は低く、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 中にも Mn^{3+} が存在することが示される。そこで SXES により、MN の充電に伴う酸素の価数変化の確認を試みた。

まず SXES の測定に供する電極試料の XRD および X 線吸収試験を行い、狙い通りの SOC が得られているか確認を行った。図 40 に、ハーフセルの充電により電気化学的に調製した SOC0%、SOC50%、SOC100% の MN 電極の XRD プロファイルを示す。SOC0% の XRD プロファイルは、もちろん粉末状の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の XRD プロファイルと同じであり、*in-situ* XRD の測定で言及した MN-1 相の存在に同定される。SOC50% の XRD プロファイルは、MN-2 相に帰属されるピークとともに、弱い MN-1 相に帰属されるピークも検出される。SOC0% の XRD プロファイルでは MN-3 相のピークが主に見られ、MN-2 相のピークもわずかに見られる。Li 含有量を電気化学的に制御したにもかかわらず、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\lambda\text{-Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ の単相が

得られなかった理由は、電解質からの Li イオンの吸収、すなわち充電終了後、分解したセルから取り出した電極を溶媒で洗浄するまでの間に起こる自己放電反応で SOC がわずかに減少したためと考えられる。

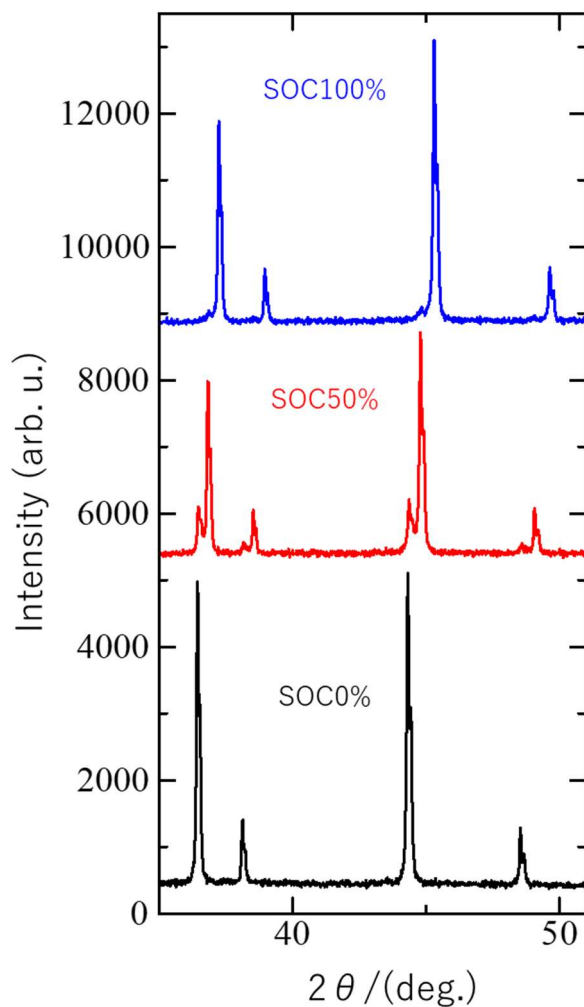


図 40 SOC0%、SOC50%、SOC100%の MN 電極の XRD プロファイル。黒線が SOC0%、赤線が SOC50%、青線が SOC100%を示す。

作製した電極がそれぞれ MN-1, 2, 3 を主成分とすることが確認できたので、これらの 3 つの電極の X 線吸収端測定を行い、Ni-K 端の XANES が既報の通り SOC の増加に伴い高エネルギー側へのケミカルシフトを起こすか確認した [53, 23-24]。図 41(a)は、SOC0%(黒)、SOC50%(赤)、SOC100%(青)の Ni-K エッジ XANES スペクトルを示す。SOC の増加に伴い、Ni-K エ

ッジの高エネルギー側へのケミカルシフトが見られる。Ni-K エッジは $1s \rightarrow 4p$ 遷移に由来するので、この高エネルギー側へのケミカルシフトは、Ni の価電子数の減少に伴う $1s$ 電子の束縛エネルギーが増加を反映している。このケミカルシフトを定量化するために、吸収端の規格化強度が 0.5 になるエネルギー位置を K 端のエネルギー値の代表として選び、以下、本論文では吸収端エネルギーと呼ぶことにする[23]。図 41(b)に、SOC と吸収端エネルギーの関係を示す。SOC0%と SOC50%の間の Ni-K 端のケミカルシフト量は 1.4 eV であり、これは 2 価および 3 価の Ni 化合物の参照物質である NiO と LiNiO_2 の間のケミカルシフト量である 1.3 eV と一致している。これら SOC の異なる 3 電極の吸収端エネルギーは SOC に対して直線的な関係があり、この直線性から、SOC100%の Ni の価数は 4 価相当と推定される。以上のように本研究で確認された Ni-K 端のケミカルシフトは既報を再現しており、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の充電反応では Ni 価数変化が利用されることを指し示している。なお XANS の 8329eV から 8339eV の範囲には電気四重極転移による $1s \rightarrow 3d$ 遷移によるプレエッジも観察されるが、強度が極めて弱く化学状態の変化に対応したケミカルシフトを明確に評価できないので、ここでは議論の対象としない。

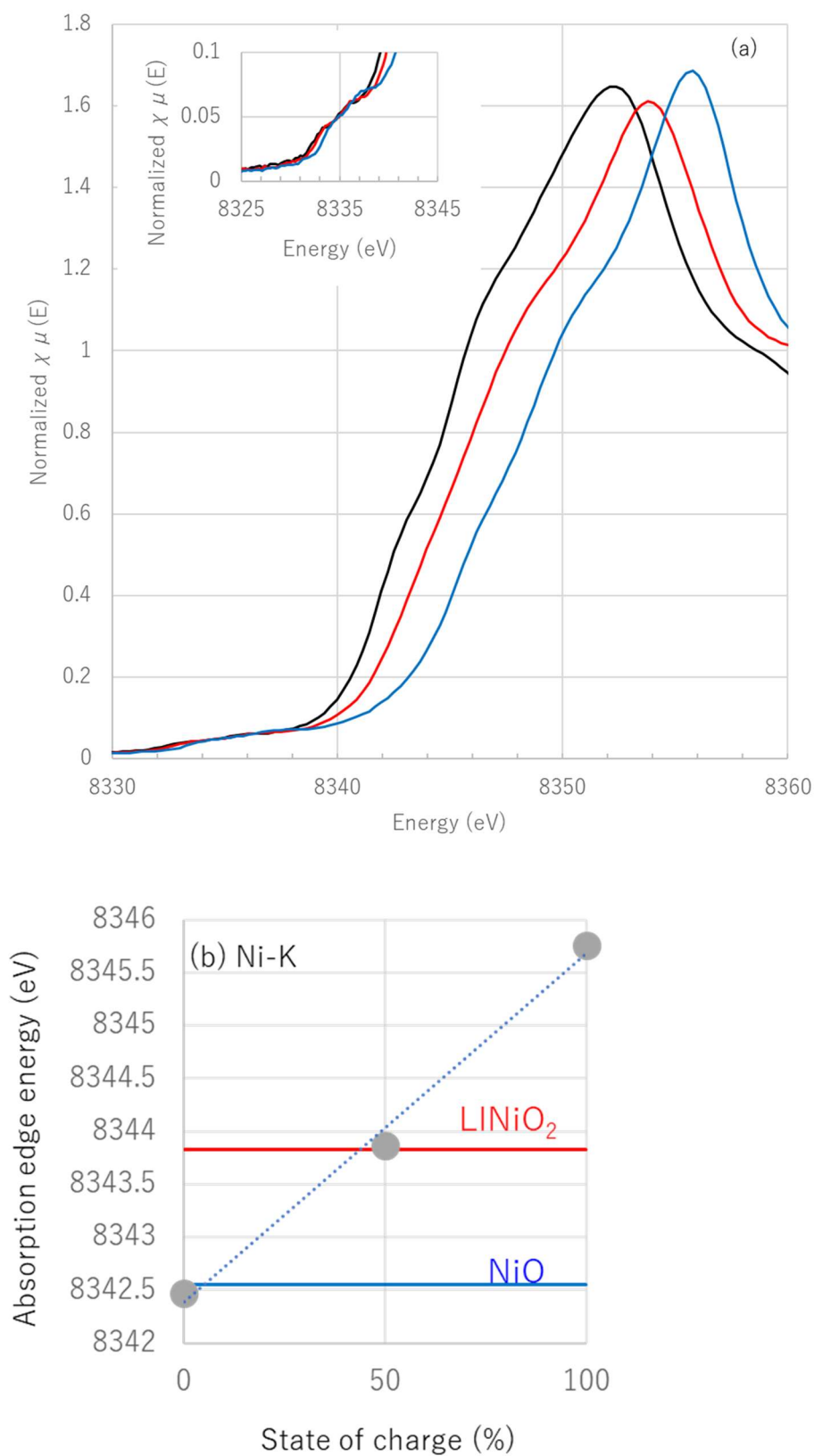


図 41 Ni-K エッジの XANES スペクトル(a)。黒線が SOC0%、赤線が SOC50%、青線が SOC100%。規格化強度 0.5 に位置する吸収端エネルギーの SOC 依存性 (b)。青線は 2 価の Ni 化合物の参照である NiO の吸収端エネルギー、赤線は 3 価 Ni 化合物の参照である LiNiO₂ の吸収

端エネルギーを意味する。

図 42(a)に SOC0%(黒)、SOC50%(赤)、SOC100%(青)の Mn-K 吸収端の XANES スペクトルを示す。Mn-K 端の化学シフトは Ni-K 端に比べて明確ではなく、SOC の増加に伴って Mn の価数が増加していることが示唆される。また、これらの吸収端エネルギーは、4 価の Mn 化合物として参照されている MnO_2 の吸収端エネルギーよりも大きく、すべての電極試料中の Mn の価数は 4 価以上であると推定される。Ni-K 吸収端とは異なり、プレエッジの強度は、6537eV から 6545eV の範囲で明らかに見出すことができる。プレエッジは、Mn 3d 軌道の DOS の形状を反映して 2 つのピークから構成されている。SOC0%、SOC50%、SOC100%の 2 つのピークの位置や形状が同じであることも、1s 電子の束縛エネルギーや 3d 軌道の DOS に変化がなく、充電中の Mn 価数がほぼ一定であることを示唆している。これらの結果は、充電中に Mn 価数は変化しないという従来の報告と一致した結果と言える。

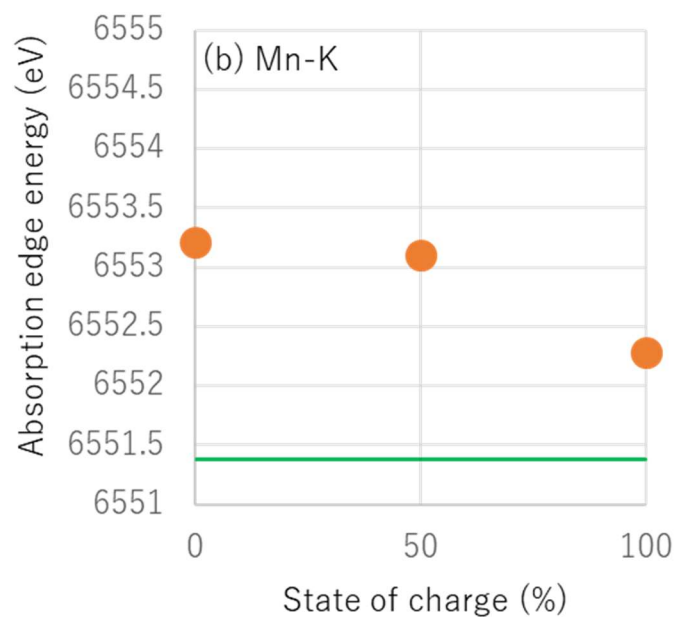
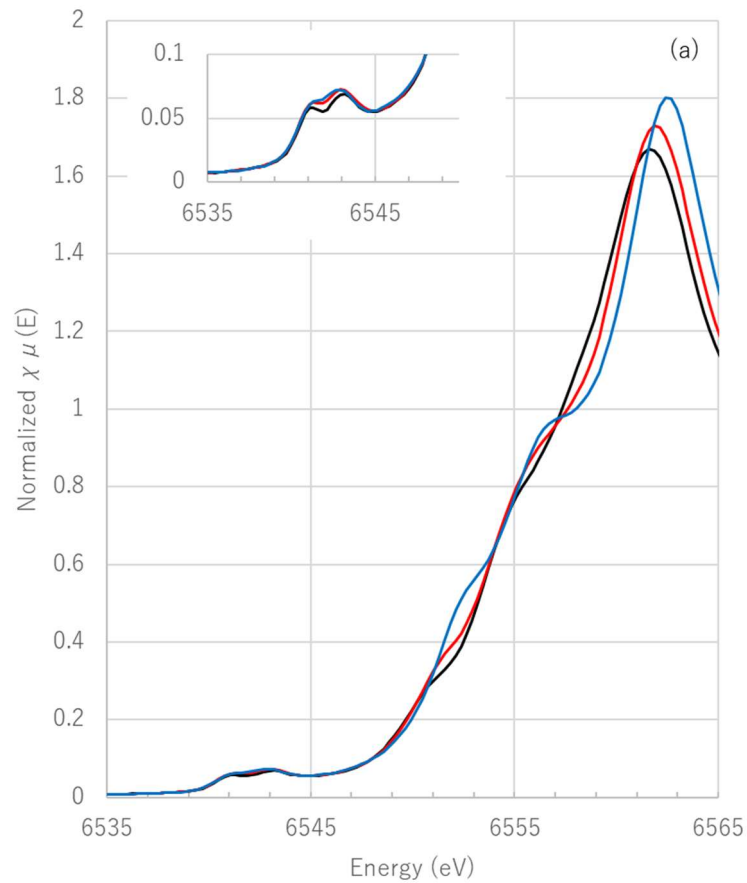


図 42 Mn-K エッジの XANES スペクトル(a)。黒線が SOC0%、赤線が SOC50%、青線が SOC100%。規格化強度 0.5 に位置する吸収端エネルギーの SOC 依存性 (b)。緑線は 4 価 Mn 化合物の参照である MnO₂ の吸収端エネルギーを意味する。

XANES スペクトル測定の結果、過去の報告[53,54]と同様に SOC の増加に伴い Ni 価数が増え、Mn 価数はほとんど変化しないという結果が確認された。XANES で解析した電極と同じものを SXES スペクトルで分析すると、どのような変化が電極間で現れるかを考えることにする。図 43(a-d)に MN の作製直後の電極、SOC0%、SOC50%、SOC100%の電極の SXES スペクトルを示す。これらのスペクトルは、556 eV の Mn-L ℓ, η ピーク強度によって規格化されている。Mn-L ℓ, η 発光は浅い内殻 3s 準位からより深い内殻 2p_{3/2}、2p_{1/2} 準位への電子遷移により生じるため、Mn の価電子数の変化とは無関係である。よって、その強度は化学状態によって左右されないと考えられることから、スペクトル強度を規格化する基準として用いた[55]、Mn-L ℓ, η 以外には、O-2p \rightarrow 1s 遷移の O-K 発光のピーク（図 43(b)）、Mn-L α, β （図 43(c)）、Ni-L α, β （図 43(d)）発光のダブルットピークが見られる。これらの発光は、価電子の内殻準位への遷移に由来するので、ピーク強度は元素の化学状態を反映する可能性がある。スペクトル間の明らかな違いは、SOC の増加に伴う O-K ピーク強度の減少である。図 44(a-c)に SOC の増加に伴う各ピーク強度の変化をまとめた。全てのピークの積分強度は、各スペクトルの Mn-L ℓ, η ピークの積分強度によって規格化されている。この積分強度は各元素の対 Mn 原子数比および価電子数に比例する。測定対象の電極はいずれも同じ正極活物質から作製され、そこから電気化学的に Li 量だけを調整したものであり、電極間の対 Mn 原子数比は変化しない。したがって、電極間のピーク強度変化は価電子数の変化に由来すると考えられる。図 44(a)に示すように、O-K 積分ピーク強度は SOC の増加に伴って直線的に減少した。このことは、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 電極の充電過程では、Ni の価電子だけでなく O の価電子（もしくは O と遷移金属元素の混成軌道の電子）が電気化学反応に寄与していることを示している。この結果は LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 結晶中における O-2p 軌道と Ni-3d 軌道の混成を示す DOS の結果と一致している。O-K ピーク強度の変化が真に電気化学的な充電に関連した電荷移動を反映しているかどうかを確認するために、図 43 に示す作製直後の MN 電極の SXES スペクトルから、O-K ピークの規格化積分強度を得た。図 44 中の中空プロットは、この作製直後電極の規格化積分強度を示すものである。SOC0%電極の O-K ピークは、作製直後のものとほぼ同じ強度を有している。このことは、O-

Kピーク強度の変化が可逆的であり、それと同様に可逆的な充放電過程と関係があることを示唆している。

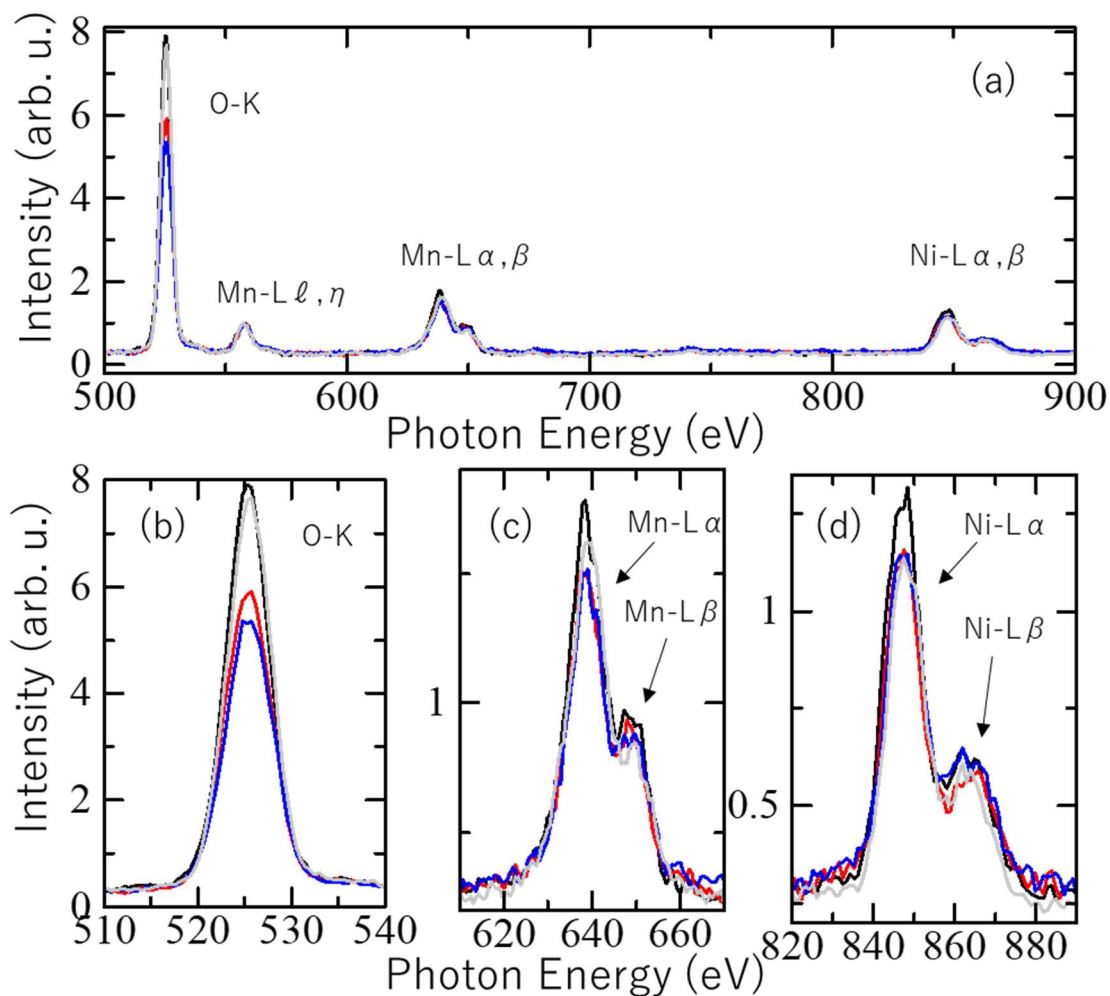


図 43 全領域の SXES スペクトル (a) と拡大した O-K (b)、Mn-L α, β (c)、Ni-L α, β (d) の発光ピーク。黒線が SOC0%、赤線が SOC50%、青線が SOC100%に対応している。灰色の線は政策直後の電極の測定結果を示す。全てのスペクトルは、556eV の Mn-L ℓ, η 発光ピークによって規格化されている。

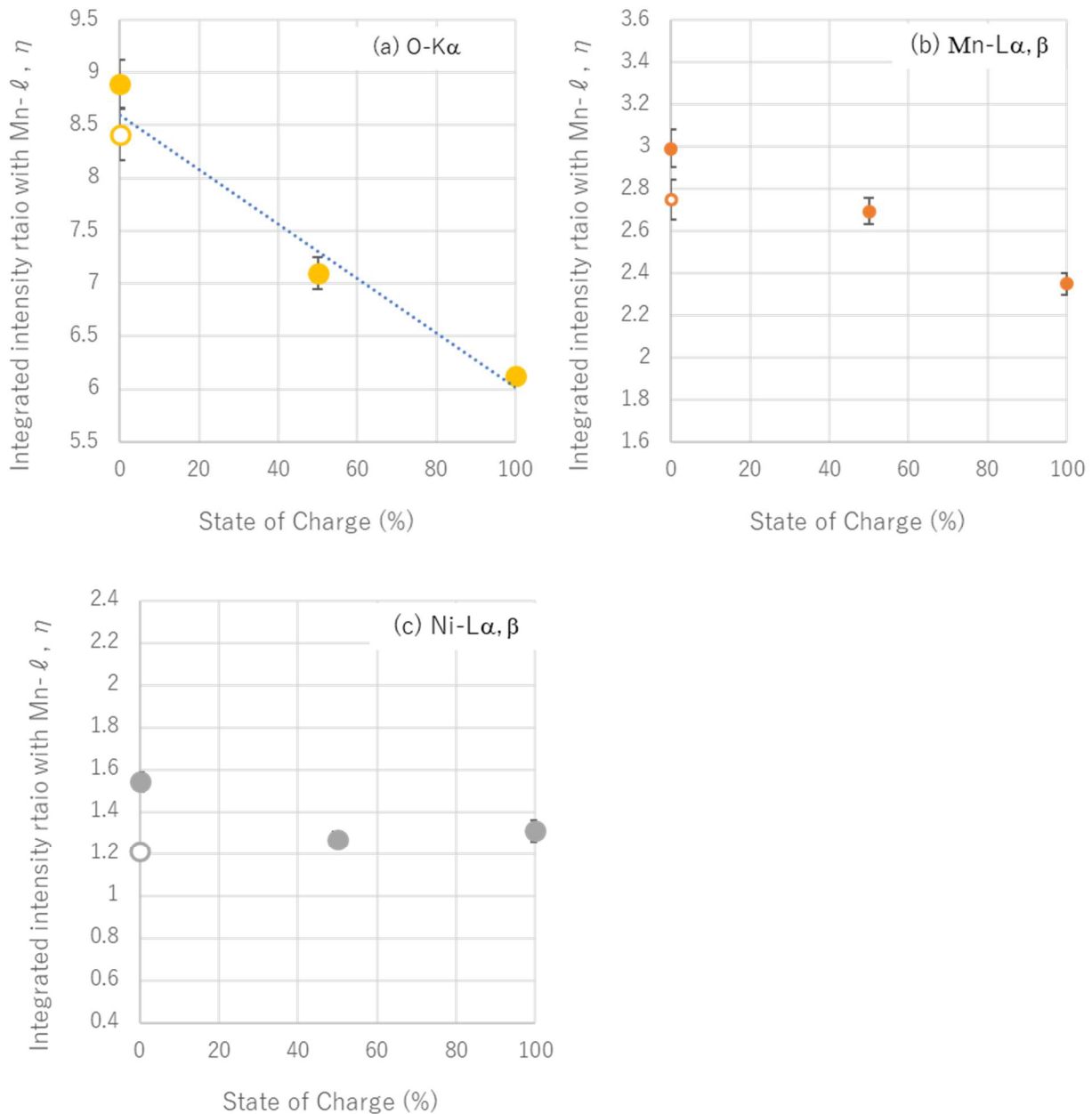


図 44 SXES スペクトルにおける O-K (a)、Mn-L α,β (b)、Ni-L α,β (c) ピークの積分強度の変化。中空のマーカーは作製直後電極のスペクトルからの計測値を示す。エラーバーはベースライン選択の標準誤差を意味する。SOC と O-K ピークの積分強度との直線関係を点線で示す。

図 44(b)、(c)に示した Mn-L α,β ピークと Ni-L α,β ピークの積分強度は、O-K ピークに比べると電極間での強度差は少ない。(図 44(b-c)は図 44(a)に対して縦軸スケールが 1/2 である。)

Mn-L α,β ピークは SOC の変化に対して一定した減少傾向があるように見えるが、作製直後電極と SOC0%の強度差と SOC0%と SOC50%の強度差はほぼ同じなので、SOC0~50%の強度差

は有意ではないかもしれない。Ni-L α,β ピークについても SOC0~100%の強度変化は作製直後電極と SOC0%の強度差の間に収まるので有意差でないと考えられる。

第一原理計算と SXES の結果を定量的に比較するため、第一原理計算により得た電荷密度分布から Bader 解析を行い、各元素の価電子数を評価した。図 45(a-b)は、ユニットセル中の各元素の Bader 電荷の SOC 順の変化を示したものである。図 45(a)に見られるように酸素の Bader 電荷は SOC の増加に伴い直線的に減少した。この結果は SXES スペクトルの O-K ピーク強度の SOC に対する直線的な減少と一致している。一方、図 45(b)に強調して表示した Ni と Mn の Bader 電荷の変化は酸素のそれよりも一桁小さい。SXES において Ni-L α,β および Mn-L α,β ピークの積分強度の変化が小さいことと矛盾しない。

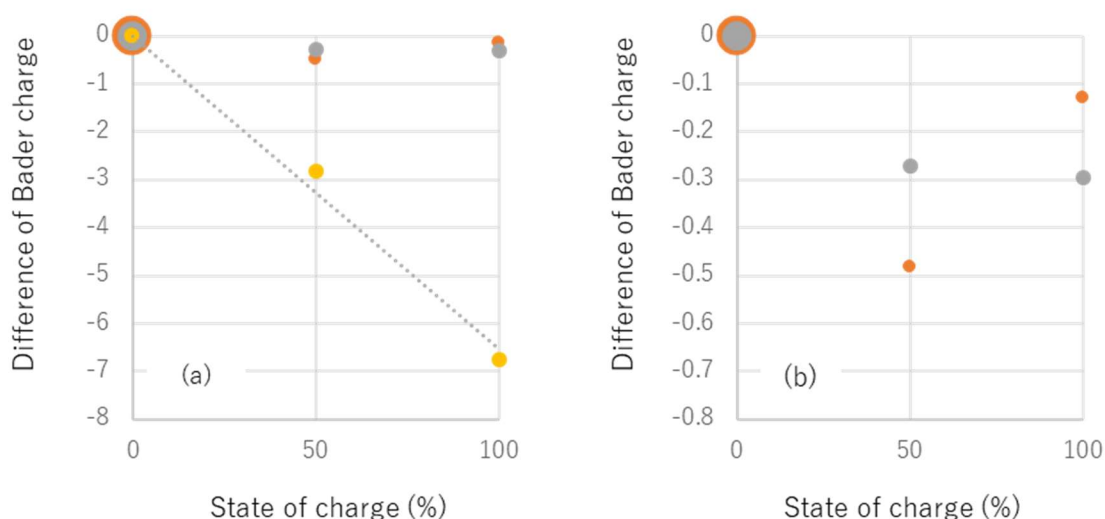


図 45 SOC と SOC 0%からの Bader 電荷の差の関係。黄色とオレンジ色と灰色の系列はそれぞれ O、Mn、Ni を示す。縦のスケールは全元素 (a) と Mn と Ni (b) のばらつきを見るために調整されている。SOC と O 原子の Bader 電荷とのライナー関係は点線で示す。

計算や SXES の結果によって示唆される Ni 原子の価数の小さな変化は、一見すると、XANES における Ni-K エッジの直線的な化学シフトと矛盾しているように思われる。検証のため、内殻のエネルギー準位を VASP コードの ICORELEVEL=1 オプションで計算した。図 46 は、正極活物質の結晶構造における Ni 原子の 1s 電子のエネルギー準位の変化を示しており、これは 1s

電子の束縛エネルギー、Ni-K 吸収端エネルギーの変化に関連している。SOC100%では、Ni 原子の 1s 電子のエネルギー準位は直線的に-3.2eV まで減少している。この減少量は、SOC 0 %から 100%の間で Ni-K 吸収端が 3.3eV のケミカルシフトを起こすという実験で観測されたの変化の大きさに匹敵する。SXES の O-K ピーク強度の減少と XANES の Ni-K 吸収端の高エネルギー側への化学シフトは、同じ計算モデルで説明できることから、XANES と SXES の実験結果と計算結果は矛盾しないと言える。二つの分光実験結果の違いは、XANES は 1s 電子の束縛エネルギー変化から価電子の状態を類推するという手法であるのに対し、SXES は価電子の個数に直接関係する強度を測定する、という実験手法の違いに起因すると考えられる。

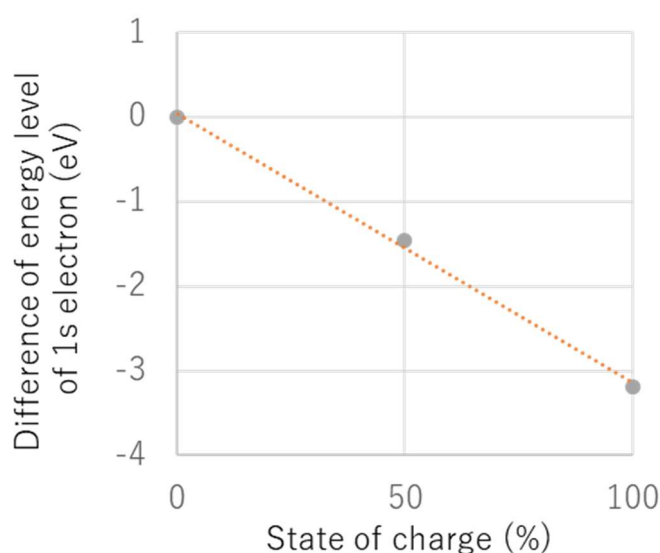


図 46 SOC と SOC 0%からの Ni 1s 電子のエネルギー準位の差との関係。SOC と Ni 1s 電子のエネルギー準位の差との間の直線関係を点線で示した。

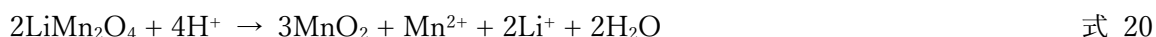
ここまでの結果で計算上の DOS から期待される Ni と酸素の共有結合性が実験的に確認されたとと言える。少なくとも、Mn は完全にイオン化した 4 価よりも低い値を取るため、仮に式 19 の不均化反応モデルが正しいとしても Mn 溶出は起こりえることになる。

4.3.Mn 溶出反応および Fe 添加による Mn 溶出の抑制効果の考察

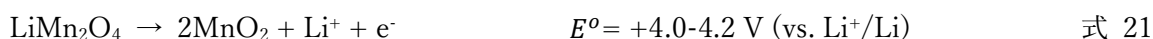
次に取り上げるのは、Fe 添加によって Mn 溶出量が低減される理由の考察である。ここでは、

不均化反応モデル以外の Mn 溶出要因についても考察する。またこれらの考察は、3.3 項の充電中の結晶構造モデルと関連付けられる。

まずは $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の前に溶出反応モデルの起源となった 4V 級スピネル材料である LiMn_2O_4 の溶出反応式 (式 4) について、不均化反応を使用せず酸化還元反応を用いた解釈を試みる。 LiMn_2O_4 からの Mn 溶出は前述のように式 20 で表される。



この式を酸化還元反応として解釈することを試みる。左辺には充電状態の活物質 (LiMn_2O_4) が存在し、右辺には放電状態の活物質 (MnO_2) がそれぞれに存在することから、酸化反応には Li イオン電池中の LiMn_2O_4 の充電反応である式 21 を用いることができる。

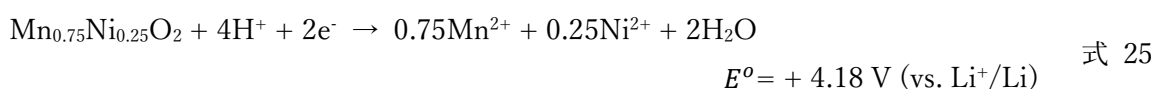
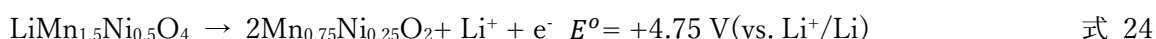
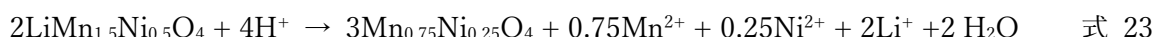


ここで E^0 は、標準状態、すなわち、全ての溶液について 25°C、1 mol/L 濃度での酸化還元電位である。式 21 の還元電位は、Bang らの報告[56]に基づく電解液 1 mol $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ を使用した 25°C 下の $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ ハーフセルの実験値による。 LiMn_2O_4 を消去するように式 20 から式 21 の差を取ると式 22 の還元反応式が導き出される。



この還元反応はよく知られた反応であり、酸化還元電位は Pourbaix 図[57]から引用できる。式 22 の電位が式 21 の電位よりも高いことは、標準状態では式 20 が右に進むことを示しており、式 20 に従って Mn^{2+} イオンが溶解しうることを意味している。しかし式 21、式 22 の左辺は同種の化合物ではない。不均化反応であれば酸化反応と還元反応の左辺は共通の物質でなくてはいけないので、式 20 が不均化反応という理解は正確ではないことがわかる。

では次に、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ についても同様の考察を行うと、Mn, Ni 溶出反応 (式 23) は式 24 で表される酸化反応と式 25 で表される還元反応が導出される。



式 24 の E^0 は、MN ハーフセルの充電曲線のプラトー電圧から 4.75V(対 Li⁺/Li)と推定される。式 25 の E^0 を求めるため、第一原理計算によって Mn_{0.75}Ni_{0.25}O₂ の生成ギブス自由エネルギー ΔG_f を求めた。厳密には第一原理計算ではエントロピー(S)の寄与を除いたエンタルピー(H)のみが得られ、ギブス自由エネルギー(G)は得られない。しかしながら、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ここで T は絶対温度)のエントロピー項 $T\Delta S$ は ΔH と比較して非常に小さいため、 ΔG_f は室温付近での生成エンタルピーに近似することができる。水溶液中のイオンおよび液体状態の水の ΔG_f 値は文献[58]から引用した。これと同じ方法で E^0 が既知の式 22 について E^0 を求めると、4.12 V であり、文献値の酸化還元電位 4.27 V よりも小さい。第一原理計算法による酸化還元電位の推定値は上方修正する必要があるかもしれないが、下記のおおよその議論では十分に許容できる誤差である。実際に計算した式 25 の E^0 の値は 4.18 であり、式 24 の値よりも低いので、標準状態では式 23 は自発的に右へと進行しない。したがって、酸化型と還元型の濃度が還元電位に与える影響をネルンスト式 (式 26) に従って考慮する必要がある。

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{ox} C_{ox}}{\gamma_{red} C_{red}} \quad \text{式 26}$$

ここで、 E は一般還元電位、 E^0 は標準還元電位、 R はガス定数、 T は絶対温度、 z は移動電子数、 F は Faraday 定数、 γ は活量係数、 C は濃度であり、ox および red はそれぞれ半反応式において酸化状態にある成分と還元状態にある成分を示す。 $\gamma \doteq 1$ 、 $T = 298 \text{ K}$ とすると、式 24 の半反応の一般的な還元電位は、式 26 で記述できる。

$$E = 4.75 + 5.92 \times 10^{-2} \times \log C_{Li^+} \quad \text{式 27}$$

ここで C_{Li^+} は Li⁺ イオンの濃度である。サイクル試験を通して電解液の Li⁺ イオン濃度は初期濃度 (1 mol/L) から大きく変化しないため、式の酸化還元電位は 4.75 V で一定である。同様に式 25 の一般的酸化還元電位は式 28 を用いて計算することができる。

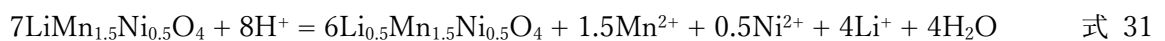
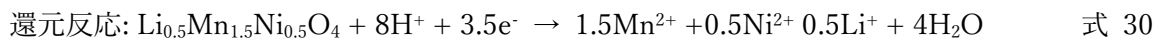
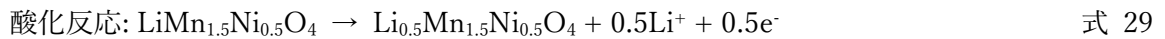
$$E = 4.18 + 2.96 \times 10^{-2} \times (4 \log C_{H^+} - 0.75 \log C_{Mn^{2+}} - 0.25 \log C_{Ni^{2+}} - 2 \log C_{H_2O}) \quad \text{式 28}$$

Jang らは、サイクル試験中に数 mmol/L の Mn²⁺ イオンが電解液中に溶解していることを示した[59]。表 8 に示したサイクル後黒鉛電極で検出された TM を同時に電解液中に溶解させた

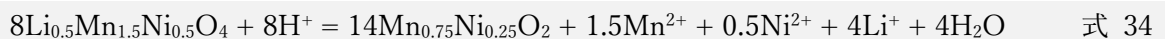
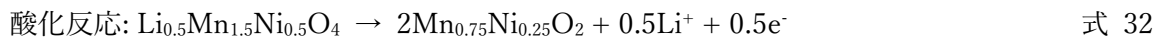
場合、TM の濃度は 14 mmol/L であるため、およその桁数は Jang らの試験結果と一致している。また、Jang らは、このような量の Mn^{2+} イオンを溶解させるためには、10~1,000 mmol/L のプロトン濃度が必要であることを示している[59]。式 6~式 9 は、1 つまたは 2 つの水分子によって 1 つのプロトンが生成されることを示している。電池中へ電解液の不純物として持ち込まれる水の濃度は電解液のスペックから約 5 mmol/L であるため、存在するほとんどすべての水は LiPF_6 の加水分解によって消費され、プロトンを生成していると考えられる。したがって電気液中の水の濃度は極めて低いため、式 28 の $-2\log C_{\text{H}_2\text{O}}$ 項は大きな正の値を持ち、式 25 の酸化還元電位が式 24 のそれよりも十分に高くなると考えられる。

式 24 と式 25 の左辺はそれぞれ充電状態と放電状態の活物質から出発している。3.4 項で確認した通り、MN では充電中に二相反応により Li 保持相と Li 脱離相が共存している。すなわち SOC 前半における MN-1, MN-2 相であり、SOC 後半における MN-2, MN-3 相である。実際に共存する二相に基づくと、式 23 の酸化反応還元反応は、以下の式 29~式 31 のような酸化還元反応に書き換えられる。

すなわち SOC 前半では、



SOC 後半では、



これらの酸化還元反応は Li 脱離相が正極、Li 保持相が負極として働く局所的な電気化学反応と考えることができるため、Li 脱離相と Li 保持相の分布が Mn の溶解に影響を与えていると考えられる。このような反応を本論文では局部電池モデルと以下に呼称する。局部電池モデルの出発点になった不均化反応とは全く異なるメカニズムである。不均化反応では酸化反応と還元

反応の左辺に共通の化合物を含む必要があるからである。

図 47 に局部電池モデルを示し、電極中の Mn 溶出反応が実際にどのように起こるか図解する。図 47 はある正極活物質/電解液界面を拡大したものである。さらに正極活物質は充電状態にあり、Li 保持相（濃緑領域）と Li 脱離相（薄緑領域）に分離しており、電解液と三相界面を形成している。図中では MN の SOC 前半を想定して Li 保持相は MN-1 相、Li 脱離相は MN-2 相としている。まず式 29 に従い MN-1 相が酸化反応を起こすとする。この反応は通常の充電反応と同じなので Li^+ イオンを電解液に放出し、電子が MN-2 相へ移動する。次に MN-2 相が電子を受け取る式 30 の反応が起こる。電子を受け取った MN-2 相は電解液からプロトンのアタックを受けると溶解し、水と Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} イオンを電解液に放出する。電解液中の水は電解質の LiPF_6 を加水分解し、フッ化水素を生成する。フッ化水素のプロトンは再び MN-2 相をアタックするのに消費される。また最初の MN-1 の酸化反応（式 29）で MN-2 が生成されるので、MN-1/MN-2 の界面は図 47 中の上方向へ移動して溶解反応場である MN-1 相/MN-2 相/電解液三相界面が新生する。このように二相反応により充電が進行する材料は Li 保持相と Li 脱離相の間の反応で Mn 溶出反応を起こすと考えられる。

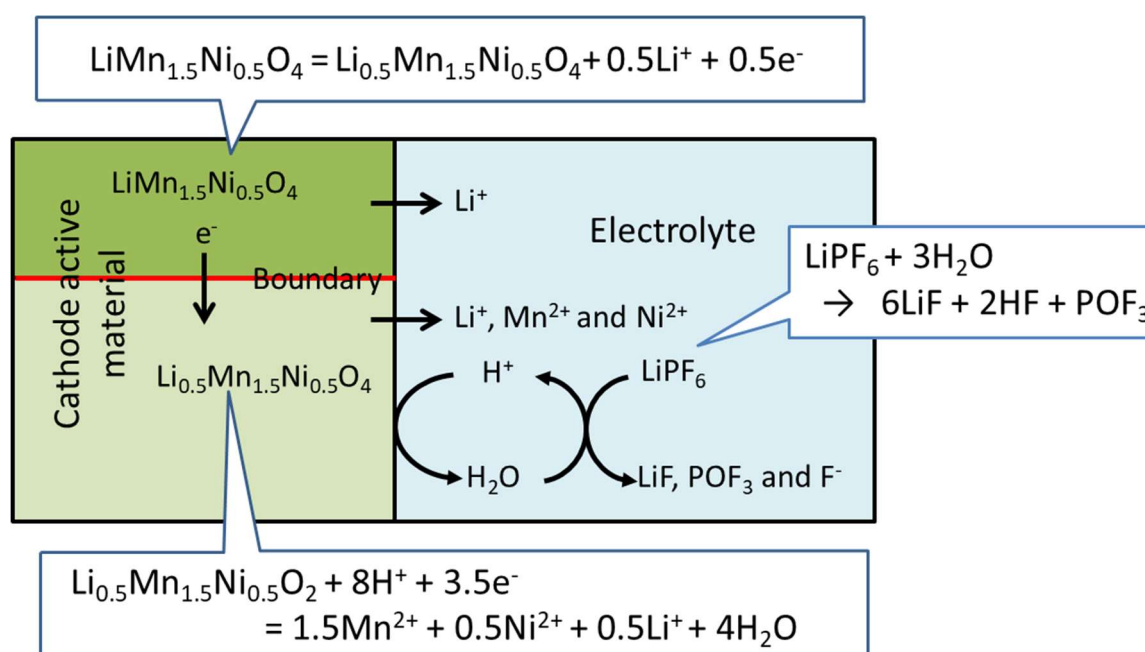
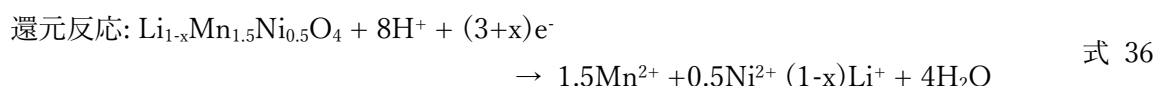
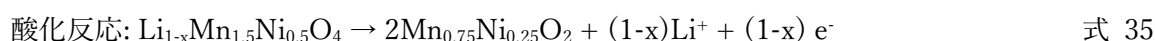


図 47 局部電池モデル。SOC 前半の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 相と $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 相の間の反応を示

す。

二相反応中の活物質で Mn 溶出が起こる原理については上記のように説明できた。次に Fe05 の SOC 前半のように、Li 保持相と Li 脱離相の分離が不明確な単相反応で充電が進行する活物質での Mn 溶出について考察する。上記の式 30 と式 32 の組み合わせによる酸化還元反応は、式 34 と全く等価な酸化還元反応を導くことができる。同様の反応は SOC100%を除くすべての SOC で成立する。すなわち、



この酸化還元反応は左辺に同種の化合物を含むので不均化反応と解釈することができる。この反応式は単相反応のように活物質中の Li^+ イオン濃度が均一であっても Mn 溶出は起こり得ること示す。このような反応を本論文では改めて不均化反応モデルと呼ぶことにする。

不均化反応モデルを電池として解釈した場合の模式図を図 48 に示す。この電池モデルは式 36 の還元反応が正極、式 35 の酸化反応が負極の役割を果たす $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 電極の対称セルであり、リチウムイオン電池中の正極内のごく一部で形成される電気化学系を示す。図 47 の局部反応モデルでは電池内での具体的な反応場を示すことができた。なぜならば二相反応により、単一粒子が Li 保持相と Li 脱離相に分離していることがわかっているため、電気化学反応の正極と負極のある場所が明確だからである。しかし不均化反応モデルでは正極と負極が同じ化合物であるために、何が正極、負極を区別しているか不明なので、正極に対して負極がどこにあるか示すことができない。そのため不均化反応モデルの説明には抽象的な電池モデルを用いる。図 48 の電池モデルで不均化反応モデルによる Mn 溶出反応を説明すると以下のとおりである。負極となる $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ から Li^+ イオンが脱離し、電子が正極となる $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ に流れる。負極となる $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ には電子受け取り、電解液からのアタックを受けると、 Mn^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ イオンを電解液に放出する。

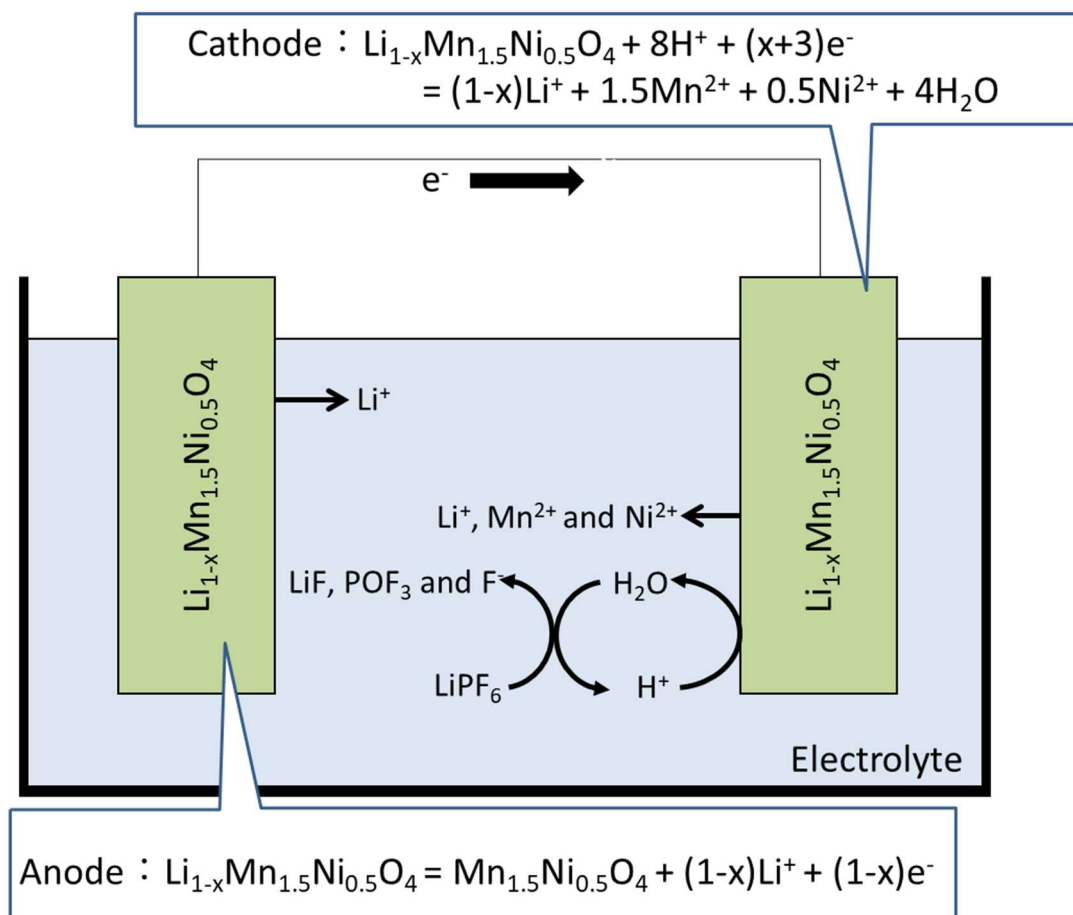


図 48 不均化反応モデルの模式図

不均化反応モデルにおいて同種の化合物が負極、正極に分かれる理由について考察する。同種の電極でも電池反応が起こる例としては、濃淡電池が挙げられる。電極の電位は式 26 の Nernst の式に従うため、電解液に含まれる成分の濃度にも影響される。式 36 の電極電位は式 37 で表される。

$$E = E^0 + \frac{5.92 \times 10^{-2}}{3 + x} \times (8\log C_{\text{H}^+} - 1.5\log C_{\text{Mn}^{2+}} - 0.5\log C_{\text{Ni}^{2+}} - (1-x)\log C_{\text{Li}^+} - 4\log C_{\text{H}_2\text{O}})$$

式 37

よって H^+ 濃度が高く、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Li^+ 、 H_2O 濃度が低いほうが電極電位は高くなる。このことは Mn 溶出反応が進行するには、電極周辺の電解液中の成分に濃度差が必要であることを示す。図 48 のモデルに基づくと Mn 溶出反応が起こる条件はもう一つある。すなわち正極と負極

が電氣的に接続されていることである。局部電池モデルでは充電反応で分離した二相間の界面で電子が移動できるため、正極と負極の間の電子伝導経路は確実に存在するが、不均化反応モデルでは電解液成分の濃度差がある場所どうしに電子伝導パスがあるか否かは確実ではない。このため単相反応では確率的にしか溶出反応は起こらず、二相反応に比べて溶出反応の速度が低下する。Fe05 が MN よりも Mn 溶出量が低くサイクル特性が高い背景には、Fe05 が SOC 前半において、単相反応に近い反応を示すためだと考えられる。

5. 本研究のまとめ

本研究においては、Fe 置換による低抵抗化およびサイクル耐久性の向上のメカニズム解明を目的とし、モデル物質として $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ を合成して既報の特性を確認した後、充放電に伴う構造変化・電子状態の解析を行うとともに、電気化学的考察や第一原理計算結果を用、Fe 添加に伴う低抵抗化、サイクル特性の向上効果の発現の本質的な要因を明らかにした。本研究で明らかになった事項を以下に示す。

1. Fe 置換による抵抗低減効果の原因は、報告されている Mn^{3+} と Mn^{4+} の混合状態に起因するものではなく、Fe 置換により結晶中の規則配列相の量が減少し、遷移金属元素がランダム配置するとともに、格子定数がわずかに増加したスピネル構造を有する相が増加するためである。

Mn 規則配列相は充電に伴い不規則なスピネル相へ相転移すると考えられていたが、実際には規則配列相は充電状態の活物質中にも存在することが *ex-situ* 中性回折により明らかになった。この結果、スピネル相中の Li イオンの移動速度が規則配列相よりも速いことが拡散抵抗の原因と考えられる。Fe 置換により規則配列相よりもスピネル相が生成しやすくなる理由については第一原理計算にて確認し、Fe 未置換状態において規則配列相が他の Ni 配置異性体に対して低エネルギーな状態であるのに対して、Fe 置換を行うと規則配列相と Ni 配置異性体との間のエネルギー差が減少し、中には規則配列相よりもエネルギー的に安定な Ni 配置異性体も存在するようになる。このために Fe 置換した材料には規則配列相よりもスピネル相の含有量が高くなるということがわかった。**Fe 置換による抵抗低減効果のメカニズムを応用することで更なる抵抗低減を目指すならば、正極活物質から規則配列相を無くし完全にスピネル相にすることであるという性能向上の指針が得られた。**スピネルのユニットセル内には TM サイトは 16 個存在するので、各ユニットセルに一つは Fe が存在させるためには、全 TM 数に対して 6.25% の Fe を置換する必要がある。

2. Fe 置換によるサイクル特性の向上効果の原因は、Fe 添加による Mn 溶出量の低減であり、こ

の低減は SOC 前半において充電反応が単相反応に近い反応で進行するためである。

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 中の Mn は形式電荷で Mn^{4+} なので、 Mn^{3+} からの不均化反応に基づく Mn 溶出モデルが成立するのか長らく疑問であった。XAFS および SXES の解析により、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 中の TM と酸素の間には共有結合が存在し、完全にイオン化した Mn^{4+} よりも価数が低いことが確認された。このことから $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ においても Mn^{3+} が存在し、不均化反応に溶出が起こりえることが確認された。この結果を受けて Mn の溶出反応式を酸化還元反応として解釈しなおすことで、Mn 溶出反応に加えて、充電中の二相反応による相分離で生成する Li 含有相と Li 脱離相の間で電子が移動する局部電池モデルを新たに見出した。このモデルでは不均化反応モデルでは明確に説明できなかった Fe 添加による Mn 溶出量の低減効果を説明できる。Fe05 は SOC 前半において二相反応ではなく単相反応で充電が進行するためである。局部電池モデルの興味深いところは、溶出反応は式 25 のようにプロトンと電子の供給さえあれば進行するということである。本論文では Fe 置換による Mn 溶出の低減効果を説明するという目的から電子の供給源は活物質内部のみに限定した議論に留まるが、電子の供給元は正極内部以外にも電解液の溶媒、溶質等の多数の候補が存在する。特に 5V 級正極は電解液の酸化分解を起こしやすいので特に活物質と電解液の界面反応を重視すべきである。電池のサイクル特性をさらに向上させるためには、正極材料の外部からの電子供給を断つことが必要であり、例えば正極活物質の表面に電子伝導性が低い材料で被覆することが考えられる。

6. 参考文献

1. B3 report 19-20 Chapter 12 矢野経済研究所 (2020)
2. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ and Goodenough JB, (1981) Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics* 3 171-174
3. Fauster T, Himpsel FJ, Fischer JE and Plummer EW, (1983) Three-Dimensional Energy Band in Graphite and Lithium-Intercalated Graphite. *Physical Review Letters* 51(5) 430-433

4. Peled, E, (1979) The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems the solid electrolyte interphase model. *J. Electrochem. Soc.* 126 (12) 2047–2051.
5. Dey AN and Sullivan BP, (1970) The electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite. *J. Electrochem. Soc.* 117 (2) 222-224
6. Fong R, von Sacken U and Dahn JR (1990) Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells *J. Electrochem. Soc.* 137 (7) 2009-2013
7. Sigala C, Verbaere A, Mansot JL, Guyomard D, Piffard Y and Tournoux M (1997) The Cr-substituted spinel Mn oxides $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4 (0 \leq y \leq 1)$: Rietveld analysis of the structure modifications induced by the electrochemical lithium deintercalation. *J. Solid State Chem.* 132 372–381
8. Kawai H, Nagata M, Tabuchi M, Tukamoto H and West AR, (1998) Novel 5 V spinel cathode $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ for lithium ion batteries. *Chem. Mater.* 10:3266–3268
9. Kawai H, Nagata M, Tukamoto H, West AR (1998) A new lithium cathode LiCoMnO_4 . Toward practical 5 V lithium batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 1 212–214
10. Zhong Q, Bonakdarpour A, Zhanga M, Gao Y and Dahn JR (1997) Synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. *J. Electrochem. Soc.* 144 205–213
11. Ein-Eli Y, Howard Jr WF, Lu SH, Mukerjee S, McBreen J, Vaughey JT and Thackeray MM (1998) $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ Spinels ($0.1 \leq x \leq 0.5$): A new class of 5 V cathode I. Electrochemical, structural, and spectroscopic studies materials for Li batteries. *J. Electrochem. Soc.* 145 1238–1244
12. Alcántara R, Jaraba M, Lavela P, Lloris JM, Pérez Vicente C and Tirado C (2005) Synergistic effects of double substitution in $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V cathode materials. *J. Electrochem. Soc.* 152 A13–A18
13. Liu J and Manthiram A (2009) Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. *J. Phys. Chem. C* 113 15073–15079

14. Gryffroy D and Vandenberghe RE (1992) Cation distribution, cluster structure and ionic ordering of the spinel series $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Mg}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *J. Phys. Chem. Solids* 53 777–784
15. Kim JH, Myung ST, Yoon CS, Kang SG and Sun YK (2004) Comparative study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes having two crystallographic structures: $Fd\bar{3}m$ and $P4_332$. *Chem. Mater.* 16 906–914
16. Kim JH, Myung ST, Yoon CS, Oh IH and Sun YK (2004) Effect of Ti substitution for Mn on the structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ and their electrochemical properties as lithium insertion material. *J. Electrochem. Soc.* 151 A1911–A1918
17. Kunduraci M, Al-Sharab JF, Amatucci GG (2006) High-power nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ high-voltage lithium ion battery electrode materials: Electrochemical impact of electronic conductivity and morphology. *Chem. Mater.* 18 3585–3592
18. Wang H, Rus E, Sakuraba T, Kikuchi J, Kiya Y, Abruña H (2014) CO_2 and O_2 evolution at high voltage cathode materials of Li-ion batteries: A differential electrochemical mass spectrometry study. *Anal. Chem.* 86 6197–6201
19. Pieczonka N, Liu Z, Lu P, Olson K, Moote J, Powell B and Kim J-H (2013) Understanding transition-metal dissolution behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high-voltage spinel for lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C* 117 15947–15957
20. Benedek R and Thackeray M (2013) Reaction energy for LiMn_2O_4 spinel dissolution in acid. *Electrochem Solid-State Lett.* 9 A265–A267
21. Oishi R, Yonemura M, Nishimaki Y, Torii S, Hoshikawa A, Ishigaki T, Morishima T, Mori K and Kamiyama T Rietveld analysis software for J-PARC. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 600 94–96
22. Hartel P, Rose H and Dings C, (1996) Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM. *Ultramicroscopy* 63, 93–114

23. O'Grady WE, Pandya KI, Swider KE, and Corrigan DA, (1996) *In Situ* X-Ray Absorption Near-Edge Structure Evidence for Quadrivalent Nickel in Nickel Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 143 1613-1616
24. Mansour AN, McBreen J, and Mansour AN, (1999) An *In Situ* X - Ray Absorption Spectroscopic Study of Charged $\text{Li}_{(1-z)}\text{Ni}_{(1+z)}\text{O}_2$ Cathode Material. *J. Electrochem. Soc.* 146 2799-2809
25. Ravel B and Newville M (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541
26. Okumura T, Shikano M. and Kobayashi H. (2013) Contribution of oxygen partial density of state on lithium intercalation/de-intercalation process in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel oxides. *Journal of Power Sources* 244 544–547
27. Terauchi M, Koshiya S, Satoh F, Takahashi H, Handa N, Murano T, Koike M, Imazono T, Koeda M, Nagano T, Sasai H, Oue Y, Yonezawa Z and Kuramoto S, (2014) Chemical state information of bulk specimens obtained by SEM-based soft-X-ray emission spectrometry. *Microsc. Microanal.* 20 692-697
28. Terauchi M, Takahashi H, Takakura M and Murano T, (2018) Hand book of soft x-ray emission spectra version 4.0. *JEOL Ltd.*
29. Hohenberg P and Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136 B864–B870
30. Kohn W, Sham LJ (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev.* 140 A1133-A1138
31. Kresse G and Furthmüller J, (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54 11169–11186
32. Kresse G and Furthmüller J, (1996) Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 6 15–50
33. Kresse G and Hafner J, (1993) *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B* 47

34. Kresse G and Joubert D, (1997) From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 59 1758–1775
35. Blöchl P E (1994) Projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 50 17953–17979
36. Perdew JP and Wang Y, (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 45 13244–13249
37. Perdew JP, Burke K and Ernzerhof M, (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett.* 78 3865–3868
38. Liechtenstein A I, Anisimov V I and Zaanen J (1995) Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys Rev B* 52 R5467–R5470
39. Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D and Ceder G (2004) Towards more accurate First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U. *Phys. Rev. B* 70 235121
40. Bader RFW (1990) Atoms in Molecules - A Quantum Theory, *Oxford University Press*, Oxford
41. Koch CT (2002) Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations. *PhD Thesis, Arizona State University*
42. Rez D, Rez P and Grant I, (1994) Dirac-Fock calculations of X-ray scattering factors and contributions to the mean inner potential for electron scattering. *Acta Cryst.* A50, 481-497
43. Ariyoshi K, Iwakoshi Y, Nakayama N and Ohzuku T, (2004) Topotactic two-phase reactions of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$, (*P4₃32*) in nonaqueous lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* 151, A296-A303
44. Shin DW, Bridges CA, Huq A, Paranthaman MP and Manthiram A (2012) Role of cation ordering and surface segregation in high-voltage spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{and Ga}$) cathodes for lithium ion batteries. *Chem Mater* 24 3720–3731
45. Kunduraci M, Al-Sharab JF and Amatucci GG (2006) High-power nanostructured LiMn_2 .

- $x\text{Ni}_x\text{O}_4$ high-voltage lithium ion battery electrode materials: Electrochemical impact of electronic conductivity and morphology. *Chem. Mater.* 18 3585–3592
46. Randles JEB, (1947) Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss Faraday Soc* 1 11–19
47. Bard AJ and Faulkner LR, (2001) In: (ed) Electrochemical methods, 2nd edn. *Wiley*, New York
48. Yi TF, Fang ZK, Xie Y, Zhu YR, Zang LY (2014) Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode with excellent fast charge-discharge performance for lithium ion battery. *Electrochim Acta* 147 250–256
49. Ohzuku T, Iwakoshi Y and Sawai K, (1993) Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (Shuttlecock) Cell. *J. Electrochem. Soc.* 140 2490-2498
50. Komaba S, Kumagai N and Kataoka Y, (2002) Influence of manganese (II), cobalt (II), and nickel (II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 47 1229-1239
51. Nie M, Chalasani D, Abraham D, Chen Y, Bose A and Lucht B, (2013) lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase revealed by microscopy and spectroscopy. *J Phys Chem C* 117 1257-1267
52. An S, Li J, Daniel C, Mohanty D, Nagpure S and Wood III DL, (2016) The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon* 105 52-76
53. Terada Y, Yasaka K, Nishikawa F, Konishi T, Yoshio M, and Nakai I, (2001) *In Situ* XAFS Analysis of $\text{Li}(\text{Mn}, \text{M})_2\text{O}_4$ (M=Cr, Co, Ni) 5V Cathode Materials for Lithium-Ion Secondary Batteries. *J. Solid State Chem.* 156 286–291.
54. Rana J, Glatthaar S, Gesswein H, Sharma N, Binder J, Chernikov R, Schumacher G, and Banhart J, (2014) Local structural changes in $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 255 439–449

55. Terauchi M (2019) Information of valence charge of 3d transition metal elements observed in L-emission spectra. *Microscopy* 68 (4) 330–337.
56. Bang H, Donepudi V and Prakash J (2002) Preparation and characterization of partially substituted $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M=Ni, Co, Fe) spinel cathodes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* 48 443-451
57. Pourbaix M (1974) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. *NACE International*, Houston, Texas.
58. 化学便覧基礎編 5 版、日本化学会、丸善出版、東京 (2004)
59. Jang D and Oh S, (1997) Electrolyte effects on spinel dissolution and cathodic capacity losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ rechargeable cells. *J. Electrochem. Soc.* 144 3342-3348

7. 謝辞

本研究を進めるに当たり終始、熱心なご指導・ご教示を賜りました寺内 正己教授ならびに、佐藤 庸平准教授、森川 大輔助教、上石 正樹技術職員、津田 健治教授に心から感謝いたします。さらに大いなる学びの機会を与えてくださった住友金属鉱山株式会社の皆様にも深く謝意を表します。特に林 一英 GL をはじめとした電池研究所および評価技術室の皆様には多岐にわたる評価手法の運用、解析に大いにご貢献いただきました。また中性子回折の測定、解析では茨城大学 フロンティア応用原子科学研究センターの石垣 徹先生、吉田 幸彦先生にご協力いただきました。ここに感謝申し上げます。